

博士論文

サスペンションおよびエマルションの乾燥速度論

Drying Kinetics of Suspensions and emulsions

東京農工大学大学院

生物システム応用学府

生物機能システム科学専攻

長谷川 克行

2020年12月

目次

1 章. 序論.....	1
1.1. 背景.....	1
1.2. 乾燥プロセスの各産業分野における重要性.....	8
1.3. 既往の研究.....	11
1.4. 本研究の目的.....	19
参考文献.....	23
2 章. サスペンション乾燥時の粒子挙動解析と化粧品設計への応用.....	28
2.1. 緒言.....	28
2.2. 実験方法.....	29
2.2.1. 実験材料.....	29
2.2.2. 観察方法.....	30
2.2.3. 数値シミュレーション.....	31
2.3. 結果.....	34
2.3.1. スラリー乾燥過程の観察.....	34
2.3.2. スラリー中の粒子挙動の計算シミュレーション.....	38
2.3.3. リキッドファンデーション設計におけるシミュレーションの活用	41
2.4. 考察.....	43

2.4.1. スラリー乾燥過程の観察.....	43
2.4.2. スラリー中の粒子挙動の数値シミュレーション.....	44
2.4.3. リキッドファンデーション設計への粒子シミュレーションの活用	51
2.5. 結論.....	51
参考文献.....	54
3章. 不揮発油分からなる W/O エマルションの乾燥メカニズム	57
3.1. 緒言.....	57
3.2. 実験方法.....	60
3.2.1. 実験材料.....	60
3.2.2. エマルションの調製.....	61
3.2.3. 乾燥実験.....	61
3.2.4. エマルション安定性評価.....	64
3.3. 結果.....	65
3.3.1 予備実験.....	65
3.3.2. 本実験.....	72
3.4. 考察.....	87
3.4.1. 定率乾燥期.....	87
3.4.2. 減率乾燥領域.....	92

3.4.3. 乾燥速度の数理モデル.....	94
3.4.4. 油滴の合一.....	100
3.5. 結論.....	102
参考文献.....	103
4章. 揮発油からなる水中油型 (O/W) エマルションの乾燥.....	106
4.1. 緒言.....	106
4.2. 実験方法.....	108
4.2.1. 実験材料.....	108
4.2.2. エマルションの調製.....	108
4.2.3. 乾燥実験.....	109
4.3. 結果.....	110
4.4. 考察.....	122
4.4.1. 連続水相の乾燥.....	122
4.4.2. 水相の乾燥に関する数理モデル.....	124
4.4.3. 分散油滴の乾燥.....	126
4.5. 結論.....	135
参考文献.....	137
5章. 油層下の水の乾燥に与える保湿剤の影響.....	140

5. 1. 緒言.....	140
5. 2. 実験.....	143
5. 3. 結果.....	146
5. 4. 考察.....	165
5. 4. 1. 水、POE、グリセリン系の乾燥速度.....	165
5. 4. 2. EPDME 系の乾燥速度.....	169
5. 5. 結論.....	180
参考文献.....	182
6 章. 結言.....	185
謝辞.....	191

1 章. 序論

1. 1. 背景

化粧の歴史は凡そ 10 万年前にオーカー（酸化鉄）等の鉱物を微粉化して油脂と混ぜ合わせたものを水で溶いて身体装飾として使用したのが始まりとされている⁽¹⁾。この身体装飾がどのような目的をもってされていたものかは分かっていないが、紀元前 3000 年のエジプトではアイシャドー、アイライナー、口紅といった化粧品が確立しており、これらは呪術的な目的もあるが、ステータスとしての装いも目的としていた⁽²⁾。さらに古代ギリシアでは鉛白が開発され自然な肌の白さといった美意識が浸透していた⁽²⁾。日本における化粧の歴史を見てみると古事記や日本書紀等の記述や古墳時代の出土品から赤色顔料を顔に塗る風習があったことが分かる⁽²⁾。また、692 年には日本で最初の鉛白粉が作られ、持統天皇に献上されたという記録がある⁽³⁾。白さを強く求める文化は平安時代に確立し、その後、江戸時代まで鉛白粉は広く使用されていた。古代エジプトでも近世の日本でもこれらの化粧は基本的に微細化された粉末を水に溶いて肌に塗り、乾かすことで化粧膜が肌に定着するというものである。つまり、メイキャップの歴史において乾燥という現象は切り離せないものと言ってよい。また、スキンケアの歴史を振り返ってみると元来、肌を清潔に保つという日本人の価値観から、スキンケア

は水とかかわりが深い行為である。江戸時代にはへちま水や花の露などの化粧水が流行っていた⁽⁴⁾。明治以降には Table 1-1 に示すように西洋からの乳化技術が導入され、国内での研究も活発に行われた結果、高機能化が進んできているが⁽⁴⁾、基本的に水を含んだ構成であり、乳化技術が発展して以降は揮発性の油なども添加されるようになってきている⁽⁵⁾。

Table 1-1 History of emulsion in cosmetics ⁽⁴⁾

年	乳化法	利用する界面活性剤と添加物
明治～戦前	石けん乳化	脂肪酸+アルカリ
	ホウ砂-ミツロウ乳化	ホウ砂 (セロチン酸)+ミツロウ
1945 年頃	合成界面活性剤による乳化	ソルビタン脂肪酸エステル
1950 年代	高温転相乳化法	POE 付加エーテル型ノニオン活性剤
	HLB 理論の展開	ノニオン界面活性剤
1970 年頃	HLB 温度乳化法	ノニオン界面活性剤
1978 年	アミノ酸乳化 (W/O)	アミノ酸+界面活性剤
1981 年	転相乳化法	ノニオン界面活性剤
1982 年	有機ベントナイトによる乳化	有機ベントナイト
1982 年	非水乳化法	シヨ糖脂肪酸やレシチンなど+グリセリン
1988 年	D 相乳化法	多価アルコール+ポリグリセリン脂肪酸エステルなどの界面活性剤
1989 年	液晶乳化法	主に 2 鎖型界面活性剤が形成する液晶中に分散相を分散させる乳化方法
1990 年代	水溶性高分子による乳化	水溶性高分子

さらに Table 1-2 に示す化粧品の分類⁽⁵⁾のうち顔および身体に塗布するもののうち洗浄料と粉体層を利用したパウダリー製品を除けば、ほとんどすべてに揮発性の液体が配合されている。このことから化粧品の使用において乾燥過程が果たす役割は大きいことが分かる。また、化粧の化粧品の国内出荷額は 2016 年から急激に増加しており、中でも化粧水、乳液、サンスクリーンは特に高い増加率を示している⁽⁶⁾。医薬部外品などの薬用化粧品出荷

額は横ばいながら化粧品全体の出荷額は増加していることから、薬剂的な有効成分としての機能だけでなく、別の価値が化粧品に求められていると思われる。化粧品は、薬事法でその効果の範囲や効果の表示方法に厳しい制限があり、医薬品や外科手術のような肌を劇的に変化させるような効果を訴求することは出来ない⁽⁷⁾。一方で化粧品の価値は機能性価値と感性価値の二つからなるものであり、両者をバランスよく両立させることが必要とされている⁽³⁾。

Table 1-2 Classification and purpose of cosmetics ⁽⁵⁾

	分類	使用目的	主な製品
顔・身体皮膚用	スキンケア化粧品	洗浄	せっけん 洗顔フォーム クレンジング剤
		整肌	化粧水 バック マッサージクリーム
		保護・保湿	乳液 クリーム 美容液
	メイクアップ化粧品	ベースメイクアップ	ファンデーション コンシーラー フェイスパウダー
		ポイントメイクアップ	口紅 ほお紅 アイシャドウ アイライナー アイブロー マスカラ
	ボディケア化粧品	浴用	せっけん 液体洗浄料 入浴剤
		紫外線防止	日やけ止めクリーム サンオイル
		制汗、防臭	デオドラントスプレー パウダー
		脱色、除毛	脱色・除毛クリーム
		防虫	防虫スプレー
手指		ハンドクリーム	
爪		ネイルポリッシュ (マニキュア・ネイルエナメル) 硬化性樹脂製爪化粧料 (ジェルネイル・アクリルネイル) ベースコート トップコート リムーバー (除光液)	
頭髮頭皮用	ヘアケア化粧品	洗浄	シャンプー
		保護	リンス トリートメント コンディショナー
		整髪	ヘアフォーム ヘアジェル ワックス
		パーマ	ウェーブ1剤 2剤
		染毛	ヘアカラー (染毛剤) プリーチ カラーリンス
		育毛	スカルプトリートメント 育毛剤
口腔	オーラルケア化粧品	歯磨き	歯磨き
		口中清涼剤	マウスウォッシュ
	フレグランス化粧料	芳香	香水 オーデオロン

機能という面では、紫外線防御効果やメーキャップの仕上がりといった機能の向上が大きな研究分野の一つとなっている^{(8) - (15)}。これらの研究の多く

は粉末そのものの開発や粉末の表面処理に関するものであるが、メーキャップ製品やサンスクリーン製品などには粉末を液中に分散させた製品が多く、粉末の塗布膜中での分散状態が製品機能に影響することが分かっている。例えば、リキッドファンデーションによる肌の色ムラに対する隠ぺい力は塗布乾燥後の酸化チタン粒子が均一かつ密に充填されているほうが高く、凝集していると酸化チタン粒子が同一量配合されていても低くなる。また、サンスクリーン製品では紫外線（UV）防御剤として微粒子の酸化チタンや酸化亜鉛が多く用いられるが、スラリーのレオロジー測定結果からバルク中の粒子分散性を向上させることで UV 防御効果が向上することが報告されている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁷⁾。塗布膜中での構成成分の分布状態については、内藤らがラマン分光法によって肌上のファンデーション塗布膜を非破壊法で可視化し、化粧崩れの過程において皮脂の塗膜内部への拡がりを確認している⁽¹⁸⁾。しかしながら、バルクから溶媒が揮発する過程で化粧品塗膜中の粒子状態がどのように変化するといった研究事例はほとんどなかった⁽¹⁹⁾。Langlois らは、エマルションの乾燥による組成変化と平衡時における相図の研究によって乾燥過程での構造変化を推測しているが、あくまでも平衡時の状態に基づくものであり、平衡状態から大きく外れた実際の乾燥過程において同様の挙動を示すかという直接的な結果は得られていない。乾燥後の肌上の粒子状態が仕上がりや

紫外線防御効果に影響することが分かっているながら、最終的な効果の測定によって評価をしているというのが現実であり、塗布乾燥過程においてどのような変化が起きているかについてはまだ不明な部分が多い。

また、エマルジョン技術は化粧品にとっては、薬剤安定配合、レオロジーコントロールによる使用感触の調製、保湿効果の付与、洗浄効果などの観点から重要な技術とみなされている。化粧乳液の場合には、油分による被膜の形成は肌からの水分蒸散抑制効果を左右し、水相の最終的な分布は保湿効果に影響しうる⁽²⁰⁾。また、エマルジョン内部での乳化粒子の充填や合一などの現象は、エマルジョン塗布膜の粘弾性やトライボロジー等の使用感触に直結する物性に影響すると考えられる。さらに、感性価値という面から近年、化粧品会社は感性工学研究に力を入れており⁽²¹⁾⁻⁽²²⁾、製剤の物理的な特性値と使用感触を関連付ける研究も増えてきている⁽²³⁾⁻⁽²⁸⁾。中村らは、増粘剤水溶液のレオロジー測定結果と使用感触のアンケートテスト結果から「しっとりさ」「さっぱりさ」「みずみずしさ」と高い相関性を示すレオロジーパラメータを見出した⁽²⁸⁾。また、斎藤ら是指装着型の触覚センサーを用いて化粧水使用時の応力評価を行っている⁽²⁹⁾。現在のところ製剤バルクでの評価が主となっており、乾燥による変化に関する研究はまだ少ない。石窪らは化粧水塗布時の摩擦力の変化を2軸摩擦力計にて測定し、塗布中の摩擦力の変化率が

「肌なじみ感」に影響を与えることを示しており(Fig. 1-1)⁽³⁰⁾、Binks らは O/W サンスクリーンにおいて両相の乾燥速度の違いによって油溶性吸収剤の基板上での分布が変化し、UV 防御能に影響することを報告している⁽³¹⁾。以上の例からも分かるように、エマルションの乾燥現象が使用感触や製品機能に関与していることは明らかである。従って、製品の機能を制御・向上させるためには、エマルションの乾燥に起因する組成の変化や乳化粒子の充填性、形状、サイズ等の変化を理解すること、さらにはこれらの変化がエマルション全体の乾燥速度や乾燥の仕方にどのような影響を与えているのかを理解することが必要である。

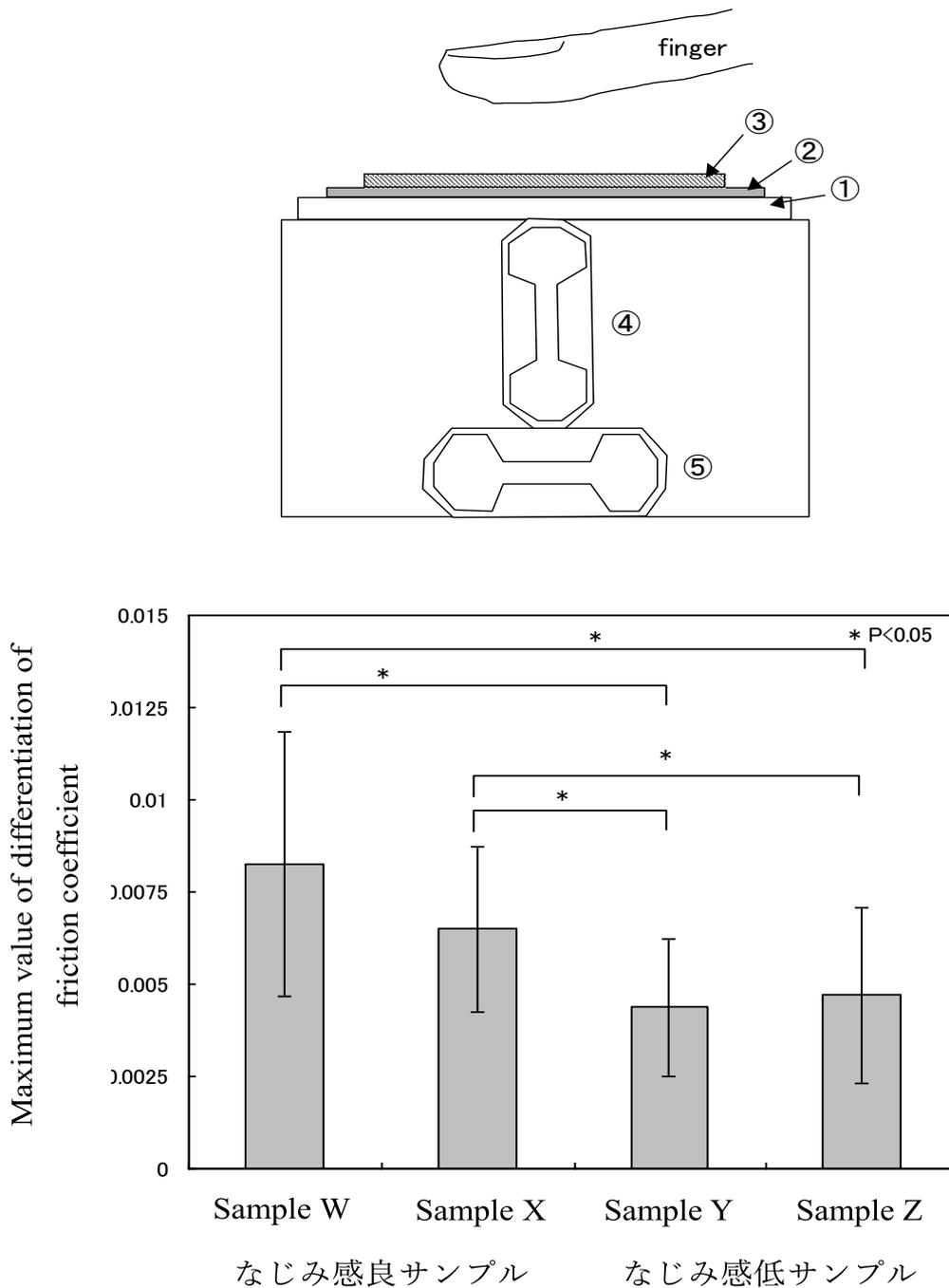


Fig. 1-1 Schematic illustration of biaxial friction force measurement system (above figure) and the relationship between the difference in the texture of the lotion and the friction coefficient gradient during application (below figure).⁽³⁰⁾

1.2. 乾燥プロセスの各産業分野における重要性

乾燥は、揮発性溶媒の蒸発を利用して液体を取り除くことができるプロセスであり、医薬品、食品、印刷など様々な産業の生産現場において最終工程として活用されている。このため、乾燥プロセスは、製品機能に大きな影響を与える非常に重要なプロセスである。実際の機能を担う固形の最終状態の前に一旦、このように液体状態を経由させるのは、流動性の高い状態にしてハンドリング性を向上させ、均一性や緻密性を制御するためである。また、エレクトロニクスの分野では近年、モバイルデバイスやウェアラブルセンサー、大画面ディスプレイなどの普及によってその製造プロセスにおけるプリントブルエレクトロニクス技術への注目が大きく、NEDO プロジェクトとしても盛んに研究がなされている⁽³²⁾。プリントブルエレクトロニクスは、印刷技術を用いて電子回路やデバイスを形成する技術である。従来のフォトリソグラフィによる方法では、機材へのメタル層形成→レジスト層形成→パターン露光→現像→エッチング→レジスト剥離という工程を経る。これに対して、印刷技術を用いれば、機材に直接導電性インクを印刷することで大きな工程の簡略化が可能となる。また、ロールコーターなどの塗布技術を用いて大規模化や生産性の向上だけでなく、最近の世界的な課題であるサステナビリティに関しても環境負荷低減への貢献が可能であるため、各国の技術開発競争が激しくなっている。印刷によるパタ

ーンの作製には主にインクジェットプリント技術が用いられる。デバイスの性能を向上させるためには微細かつ高アスペクト比な描画に加えてパターン内の導電性粒子が均一で高い充填率であることが望まれる。したがって、インク自体の分散性と塗布後の乾燥時にどれだけ高集積させられるかが重要になる。そのため、微粒子分散系（スラリー）の乾燥挙動を理解することが望まれている。

基板上での粒子分散液滴の乾燥過程については Deegan らのコーヒーリング現象に関する先駆的研究がある (Fig. 1-2)⁽³³⁾。彼らは乾燥に伴い液滴の内部から固定された接触線への流れが発生し、接触線へと粒子が供給され堆積するためコーヒーリングが形成される現象を数理モデルで定量的に報告した。その後も固液分散系スラリーの乾燥機構については、多くの実験と数値計算を用いた研究がなされている⁽³⁴⁾⁻⁽³⁷⁾。スラリー塗布膜の乾燥過程において乾燥粒子の材質や溶媒の蒸発速度によって乾燥後の塗布膜中の粒子状態は大きく異なることが知られている。

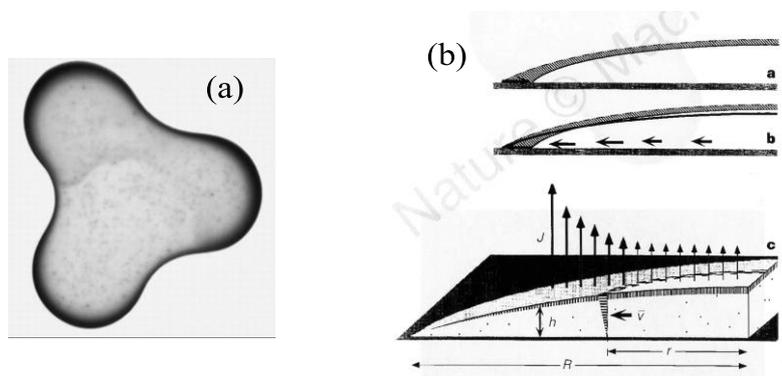


Fig. 1-2 The left image (a) is a coffee ring stain in which the particles are deposited on the periphery of the droplet. The left image (b) shows the direction of flow in the droplet and the distribution of drying rates on the surface.⁽³³⁾

また、固体粒子の分散系だけでなく、液体の分散物（エマルション）も産業的には利用価値の高い技術である。水と油のように相溶しない液体のうち一方を、他方の液体中に分散混合する技術を乳化という。乳化の際には界面活性剤を用いるのが一般的である。本来、混じり合わない物質を1つの液状組成物として共存させることが可能であることに加え、高粘性な物質を分散質として配合し流動性を持たせることも可能になるなど、乳化には多くの利点がある。そのため、食品・日用品・接着剤など多くの分野の製品に乳化が活用されている。

近年、環境負荷の観点から有機溶剤塗料は水系エマルション塗料への転換が進んでいる。燃料の分野でもエマルション燃料の研究が行われているなど現在でも乳化技術の応用範囲は広がっている。エマルション技術を活用した製品の中には、使用場面において塗布膜を形成させるものが多く存在する。塗布膜の形成過程では乾燥による組成変化が起きるため、これらの塗布膜の機能や使用感触に乾燥プロセスは重要な影響を与える。エマルションの乾燥についても、ポリマーエマルションでは、その塗布膜形成過程が研究されている。水性塗料やエマルション接着剤は乳化重合させたポリマーエマルションなどを活用した乳化物である。塗膜の乾燥によってポリマーエマルション粒子同士が接触し、合一融着することで被膜を形成する。このポリマーのガラス転移温度によって成膜性が異なり、最終的な塗膜の耐水耐候性に影響することが報告されている

(38)。このように粒子分散系の塗布膜においては、乾燥過程での状態変化が最終的な機能を決定づけている。一方で、液液分散系エマルションの乾燥については、研究例はまだ少なく(39)、エマルションの乾燥過程については不明な部分が多い。エマルションでは、分散粒子が液体であるため、固形粒子よりも柔らかく大変形が生じうる。また、乳化粒子は微細な液滴状態で維持されるとは限らず、合一し大きな一つの液滴になることも考えられる。エマルションの乾燥はこのようにより複雑な現象を含んでいるため、研究が困難であった。このためスラリー系の乾燥に比べて現象の理解が遅れている状況である。しかし、エマルション技術を利用する製品は多く、エマルション乾燥機構を解明することは製品開発の効率化や新しい価値を生み出すための大きな手掛かりになる。

1.3. 既往の研究

十分な水に浸された多孔性材料を乾燥させたとき、乾燥速度と含水率の関係

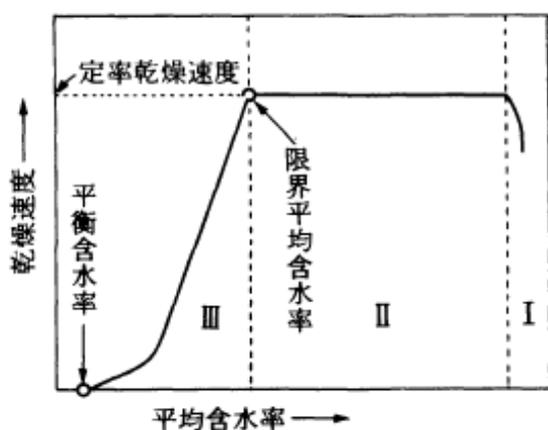


Fig. 1-3 Typical drying curve⁽⁴⁰⁾

は Fig. 1-3 のように 3 つの段階で表されるとされている(40)。1 段階目の材料予熱期 (I) では材料が得た熱は主に材料温度を上げるために使われ含水率はあまり低下しない。その後、定率乾燥期 (II) に移り、材料の温度が

一定であれば、材料が受ける熱は全て水分の蒸発に費やされる。さらに、水分量が少なくなり、内部から表面への水の輸送が蒸発速度よりも遅くなると減率乾燥期（Ⅲ）へと移る。最終的には平衡含水率に達して乾燥速度は 0 になる。

粒子分散系の乾燥では、乾燥による粒子の構造形成が乾燥特性に影響する。この構造形成は粒子の拡散速度と液面後退速度の比である乾燥ペクレ数によって決まるとされている⁽⁴¹⁾。乾燥過程の粒子には平衡系とは異なり、毛管力が作用する。毛管力は液面から突き出た粒子表面に形成されるメニスカスによるものである⁽⁴²⁾。この毛管力の作用を利用した乾燥での複雑な組織化が報告されている⁽⁴³⁾。一方で、粒子状態の観察は主に電子顕微鏡を用いており、この方法では乾燥後の状態に限られてしまう。谷口らは自動車メタリック塗料の乾燥過程について放射光による三次元 CT イメージングを行い、アルミフレークの沈降と配向の様子を観察しているが⁽⁴⁴⁾、これには大規模な設備が必要である。それに対して、藤田らは乾燥粒子シミュレーションプログラムを開発し、乾燥過程での粒子構造の可視化を行った^{(34)–(35)}。この中で、乾燥過程において液中粒子に働く力を静電力、van der Waals 力、接触力、毛管力、粘性抗力、Brown 揺動力で構成し、モデル化した力が働く粒子の並進および回転運動を Newton の運動方程式および角運動量保存則を用いて記述している（詳細は 2 章にて説明）。微小時間毎に粒子の運動を数値的に解き、粒子乾燥シミュレーションを行った。

これによりポリスチレン粒子水分散液の乾燥では、初期に分散していた粒子が充填されていく様子が、分散状態→アモルファス状態→斥力による結晶状態→引力による結晶状態の順に変化していくことを示した。このようにシミュレーションは、実験の困難な領域を補足するツールとして期待される。しかし、課題点としては実際の実験結果と対比した例がほとんどなく、シミュレーション結果の妥当性が十分評価されていないことがあげられる。スラリー乾燥に関しては溶媒の乾燥については既に定量的な研究がなされており、その乾燥機構についても説明されていることから乾燥過程での粒子状態の変化について追跡できるような実験系を用意して、実験結果とシミュレーション結果を比較することが必要と考える。

次にエマルション乾燥の既往研究についてであるが、エマルション乾燥過程の研究事例が少ないことの原因の一つは、現象を詳細に把握するための観察の困難さにあると考えられる。エマルションの乾燥過程解析のためにいくつかの手法が提案されている。最も一般的なものは重量法である。これは、重量変化の計測値と理論モデルに基づく計算結果を比較することで乾燥機構を推測する手法である。Aranberriらはエマルション乾燥雰囲気中の蒸気相の状態を制御することで精密な乾燥速度の観測を行った。その結果、クリーミングした水中油型(O/W)エマルションの乾燥現象では、バルクでは連続相である水の乾燥速度

は水単独の場合と同等であるのに対し、分散相である油相は揮発油自体の乾燥速度よりも遅くなることを示した(Fig. 1-4, 1-5)⁽⁴⁵⁾。また、油相の乾燥速度の低下は、水に対する溶解度に従って拡大することから油相の乾燥速度を決める因子は水中に溶け込んだ油分子の水-空気界面への拡散と推測した。重量法はバルクのように多量の試料の計測に対しては精密な計測が可能な手法であるが、塗布膜のような微量試料については適していない。さらに、エマルションの内部状態についての情報は得られないため、乾燥機構についての直接的な情報を得ることが出来ない。エマルションの乾燥機構を明らかにするためには、乾燥中にエマルション塗布膜の内部にて起きている変化を観察していく必要がある。また、固液分散系であるスラリーの乾燥において走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察例がある。これは各時間にて液滴表面をコーティングして乾燥を止めた上で観察を行うというものである。サブミクロンレベルの粒子の観察ができるため分散粒子の変形等の変化について詳細な情報が得られることから、ポリマーエマルションの乾燥時の融着の研究に用いられている。しかし、同一試料を連続的に観察できる方法ではないため、本当に連続的な変化を捉えているとは言えず、コーティングによる影響についても不明確である。複数の揮発成分を含む系についてそれぞれの乾燥速度を得る手法として熱流束の測定が報告されている。畑山らは、水/アルコール混合溶媒の高分子溶液の乾燥について熱流

束と重量の計測を行い、それぞれの蒸発潜熱をもとに成分毎の乾燥速度を算出している(Fig. 1-6)⁽⁴⁶⁾。これにより、高分子溶液の乾燥経路を求め、塗膜の状態がどのように変化しているかを示した。複数の揮発成分の乾燥速度についてより確かな情報が得られる有効な方法ではあるが、この方法も重量法と同じく、エマルションの形状や大きさといった乳化状態についての直接的な情報を得ることは出来ない。エマルション乾燥過程の研究においてこれまでに用いられた方法とそれぞれの特徴を Table 3 に示す。エマルションの特徴である柔らかい粒子が乾燥過程でどのように変化し、乾燥機構にどのような影響を与えるのかを知るためには、乾燥速度と乳化粒子の状態を同時に知る方法が必要となる。したがって、エマルションの乾燥ダイナミクスの研究には、経時での全体量変化と乳化粒子の形状を直接かつ短時間で観察する方法が望ましいと考える。

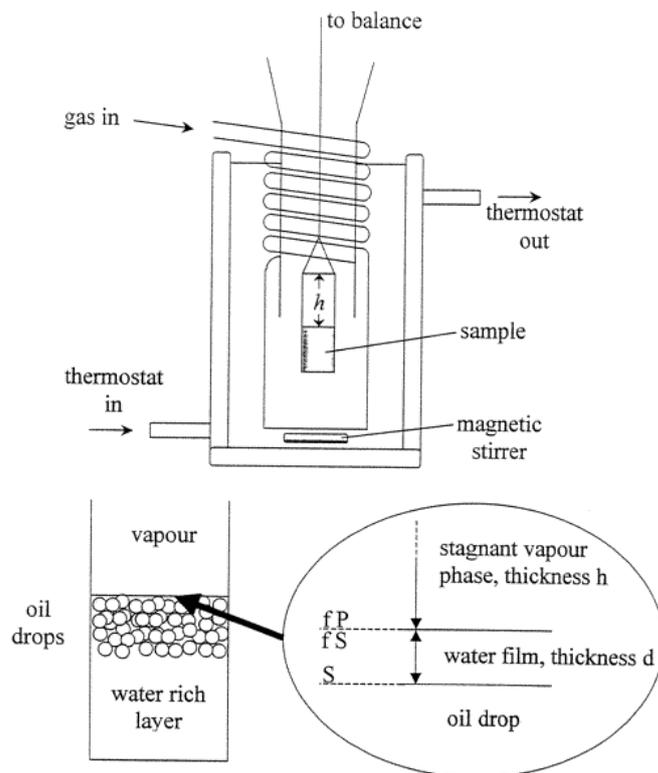


Fig. 1-4 Schematic image of the gravimetric measurement system. The lower images show expanded images of creamed emulsion. ⁽⁴⁵⁾

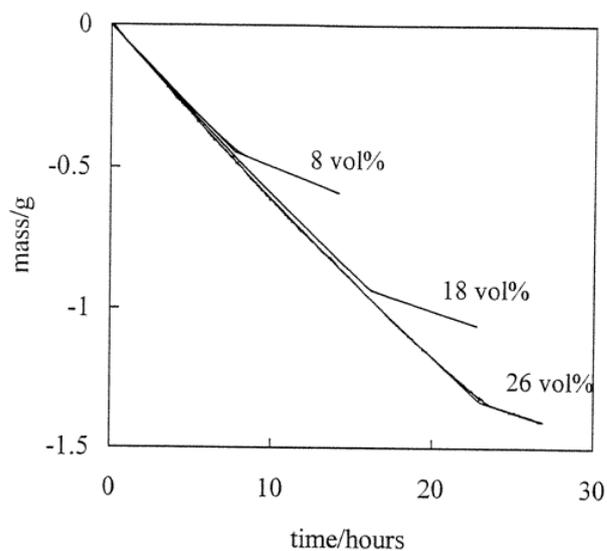


Fig. 1-5 Mass loss curves for toluene-in-water emulsions stabilized by surfactant. ⁽⁴⁵⁾

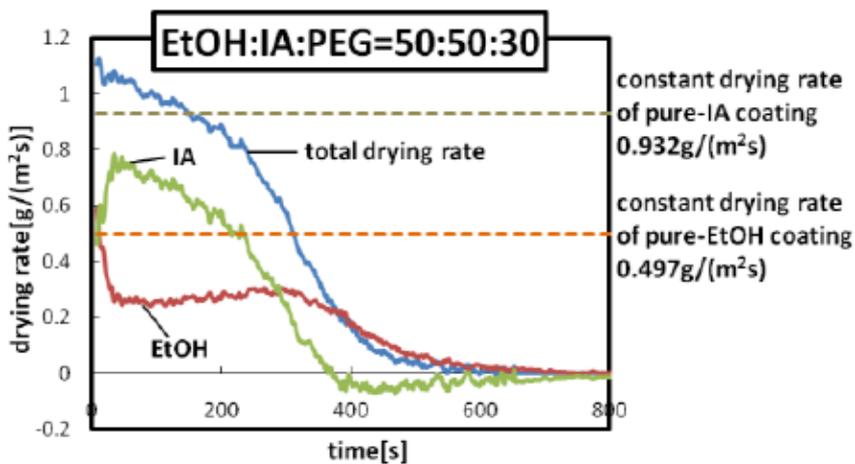
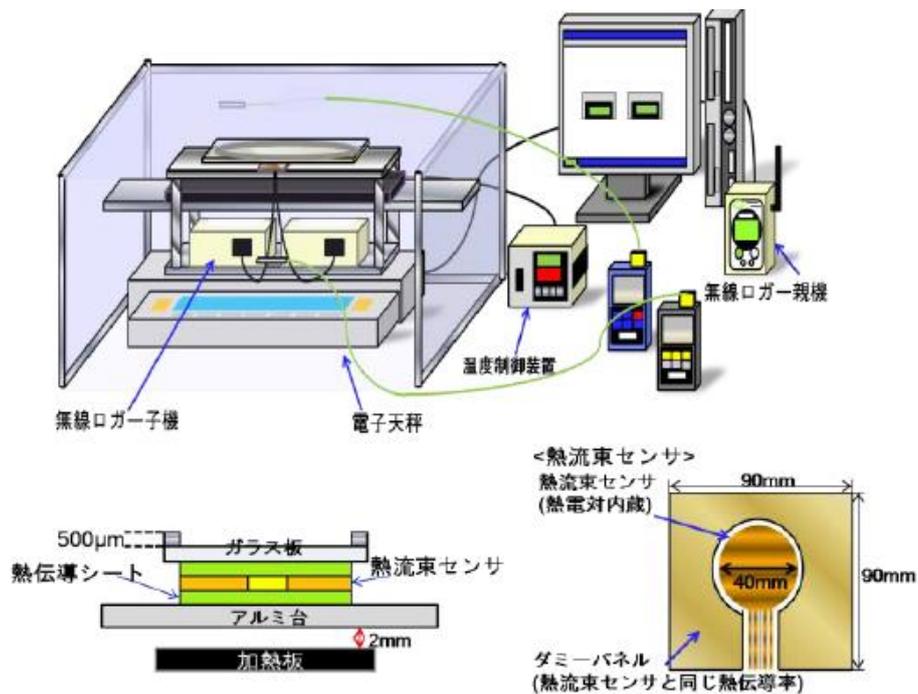


Fig. 1-6 Schematic illustration of drying rate evaluation experiments based on heat flux and gravimetric is shown at the top. The bottom graph shows the time dependent change of each solvent.⁽⁴⁶⁾

Table. 3 Methods for evaluating emulsion drying in previous studies and their characteristics

	長所	欠点
重量法	<ul style="list-style-type: none"> ● 精密な乾燥速度の定量評価 	<ul style="list-style-type: none"> ● 乳化状態の情報なし ● 微量試料の測定は不適
SEM観察	<ul style="list-style-type: none"> ● ミクロな観察が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 途中で塗膜表面をコーティングする必要
熱流束	<ul style="list-style-type: none"> ● 複数溶媒の揮発を分離可能 ● 塗膜試料の測定・追跡可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 塗膜の内部状態についての情報は得られない
全焦点顕微鏡	<ul style="list-style-type: none"> ● 塗膜試料での状態変化を観察可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 観察領域が狭い ● 乾燥速度情報を得るのに不適
共焦点顕微鏡	<ul style="list-style-type: none"> ● 油相と水相を分離して観察可能 ● ミクロな内部状態の観察可能 ● 設備次第で広い領域の観察が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 撮影にやや時間が必要

1.4. 本研究の目的

化粧品の多くは水、揮発性溶媒を含んでいるため、Fig. 1-7 に示すように肌に塗布する際に乾燥によってその組成、レオロジー特性、残存量が変化する。また、化粧品の機能自体は、塗布乾燥後の塗布膜の状態によって決定される。

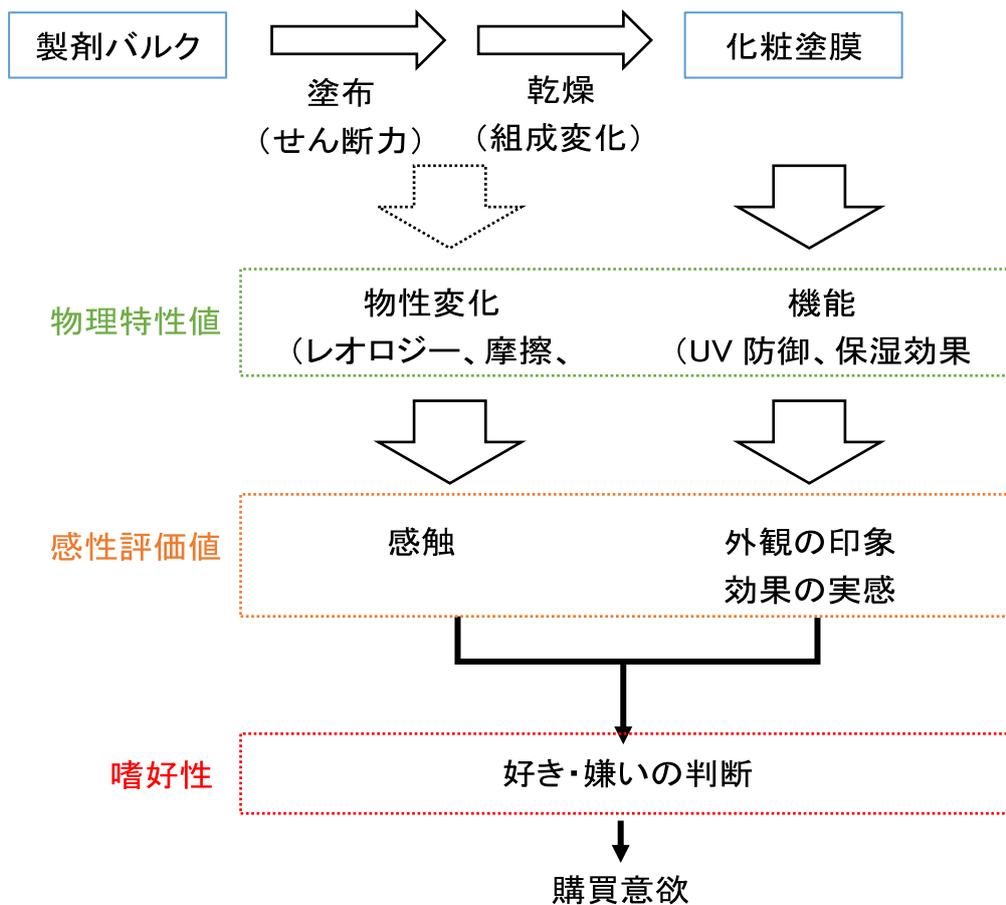


Fig. 1-7 Relation between product bulk and consumer's willingness to buy.

一方、消費者の購買意欲について考えてみるとその製品を試しに試してみ、訴求される機能が実感できるか、使用感触が良好かといったことを基にして認識される好き、嫌いの感情によって判断していると思われる。つまり、製品自体の物理特性に対して何段階か中継していることになる。そのため、技術者は

物理的な評価のみで試作品の良し悪しを判断できない。多くの試作品を作製し、それらを経験則に基づいて評価している。製品バルクの化学的な構成と消費者の嗜好性を直接関連付けることが出来れば、開発速度を格段に向上させられる。現在、化粧品使用時の感触の認知構造の研究や塗布時の物理特性と感触の関係についての研究が進められているのは、この各段階を埋めるためである。一方で、物理特性評価はバルクと最終状態の研究が今でも主となっている。バルクと最終塗布膜の間には塗布・乾燥といったプロセスが必ず存在し、ここで大きな変化がありうることは容易に推測されるにも関わらず、動的変化に対する研究の困難さゆえに現象の解明が進んでいない。

本研究の最終的な目的は、塗布・乾燥過程のうち乾燥現象に注目し、塗布乾燥中の物理的変化に対する理解につなげることである。乾燥中の変化を理解した上で製品を設計することは、開発の対象が塗布感触であろうと製品機能であろうとより効率的な開発に寄与すると期待される。そこで、スラリー系については、乾燥中の粒子状態の直接観測と粒子シミュレーションを実施し、シミュレーションの有効性の評価と最終的な粒子配置に影響を与える特性値の特定を試みた。エマルション系については、乾燥過程におけるエマルション乾燥速度変化、液滴内部の乳化粒子の状態変化を観察しエマルションの乾燥機構の解明を試みた。本論文は、Fig. 1-8 に示すように 6 章から構成される。

1 章では化粧品における乾燥現象の重要性を述べ、スラリーとエマルションの乾燥についての既往研究を概観する。

2 章では、化粧品で汎用される粉末を用いて、スラリー系の乾燥過程での粒子状態変化を直接観察する方法と粒子挙動について述べる。実験条件に対応したシミュレーション条件を探り、実験で得られた変化が粒子および溶媒のどういった物性によるものかを考察する。また、化粧品開発への有効性について述べる。

3 章から 5 章はエマルションの乾燥メカニズムの解明を目的としている。3 章では分散油滴が不揮発性油からなる水中油型エマルションの乾燥を対象として、連続相である水の乾燥の律速段階の変化と乳化粒子の乾燥速度への影響について述べる。4 章では分散油滴を揮発性油として分散相からも蒸発が起こるような系での乾燥挙動について述べる。化粧品乳化物の多くは 3 章のような連続相からのみ蒸発する場合と、4 章のように連続相と分散相の両方から蒸発する場合であるため、乾燥速度の制御という点から両者の乾燥機構の解明は意味がある。5 章では、油中水型エマルションを想定した油水分離系からの水の乾燥に対する両親媒性成分の影響について述べる。保湿剤は化粧品に汎用される原料であり、配合量が多だけでなく水に対して高い親和性を有することから水の乾燥に対する影響が大きいと推測し、保湿剤の種類によってどのように異なる

のかを検証する。

最後に 6 章において 2 章から 5 章までの結果を俯瞰し、本研究にて達成した内容をまとめ、今後の展望について述べる。

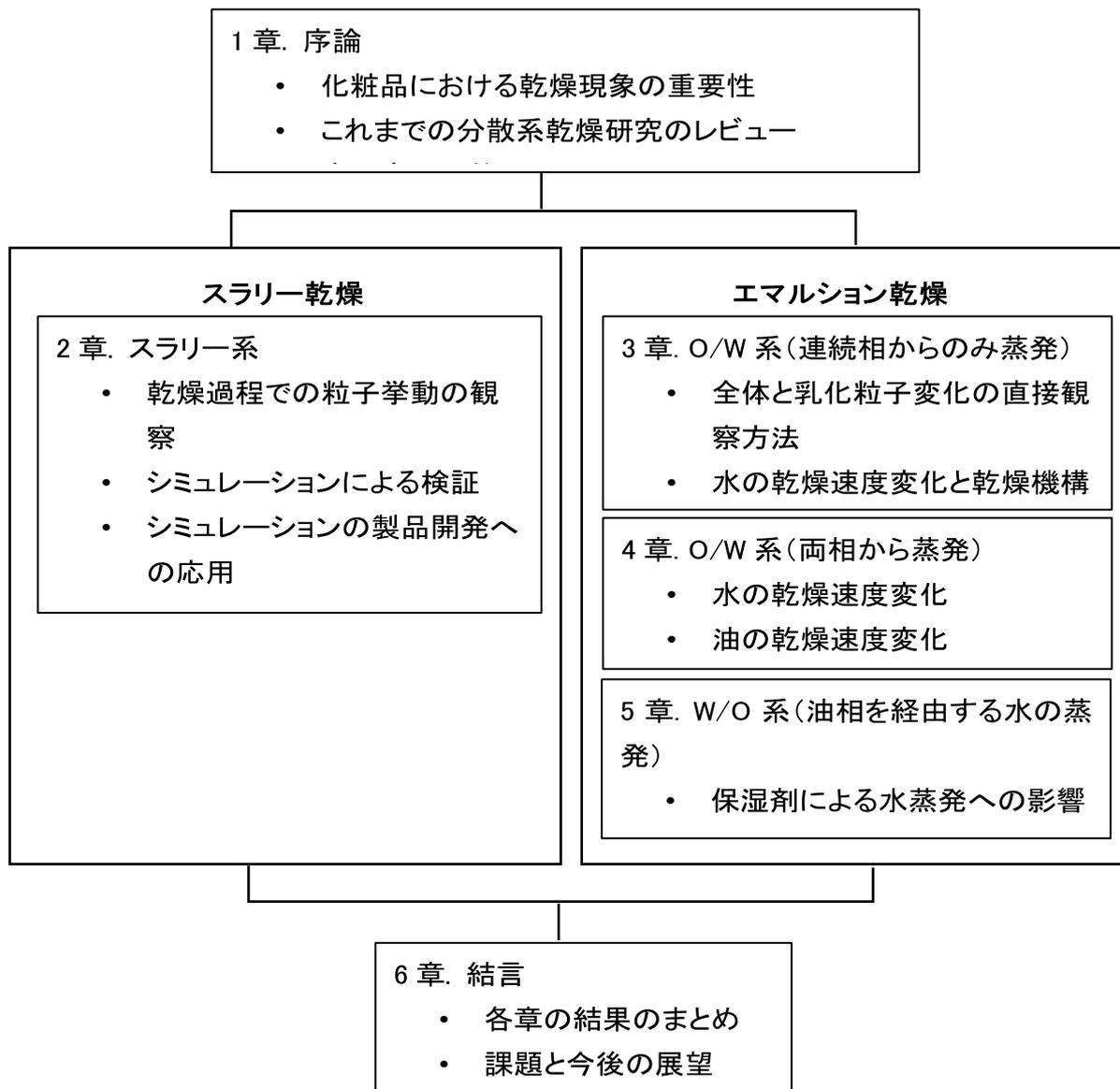


Fig. 1-8 Schematic illustration of the structure of this thesis

参考文献

1. C. S. Henshilwood, F. d'Errico, K. L. van Niekerk, Y. Coquinot, Z. Jacobs, S. Lauritzen, M. Menu, R. García-Moreno, A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa, *Science*, 2011, 334, 219-222.
2. 石田 かおり, 化粧せずには生きられない人間の歴史, 講談社, 2000.
3. 三田村 路子, 夢と欲望のコスメ戦争, 新潮社, 2005.
4. 南野 美紀, 化粧品の種類と使い方, 日本化粧品学会誌, 2018, 42, 109-124.
5. 光井武夫編, 新化粧品学 第2版, 2001.
6. 経済産業省生産動態統計 2018年度確定版
7. 医薬品, 医療機器等の品質, 有効性及び安全性の確保等に関する法律 (昭和35年8月10日法律第145号)
8. K. Yagi, K. Ogawa, T. Kanemaru, K. Joichi, N. Kunizawa, R. Takano, Optical rejuvenating makeup using an innovative shape-controlled hybrid powder, *IFSCC Magazine*, 9 (2006)
9. N. Nakamura, Y. Takasuka, I. Takatsuka, Blurring of wrinkles through control of optical properties, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, 21 (1987) 2, 119-126.
10. K. Ogawa, Development of a functional pearl pigment that can provide a transparent and comfortable finish and its application, *Fragrance Journal*, 31 (2003) 4, 17-21.
11. K. Ogawa, K. Joichi, T. Kanemaru, O. Sakurai, A. Machida, Development of a hybrid powder that is coated with nano-fiber type-ZnO and can yield excellent optical and physical characteristics, and its application, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 39 (2005) 3, 209-213
12. T. Katsuyama, A. Kimura, M. Yamaguchi, M. Yoshida, Development of novel thin layered material based on a new photocomplementary color theory and its application in cosmetic foundation, *Proceedings at the 19th IFSCC International*

- Congress (1996) 123-127.
13. A. Sumiyoshi, T. Kumei, K. Nishimoto, T. Tanaka, X. Liu, S. Yin, T. Sato, Development of a powder with long lasting effects, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 45 (2011) 4, 315-322.
 14. K. Watabe, T. Kumei, S. Yin, T. Sato, The preparation and characterization of various-shaped cerium dioxide and its application to cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 48 (2014) 1, 11-18.
 15. M. Iida, C. Asami, S. Nishikawa, Development of makeup products which reproduce the radiance from inside the skin, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 47 (2013) 1, 26-32.
 16. A. Nasu, Y. Otsubo, Rheology and UV protection properties of suspensions of fine titanium dioxides in a silicone oil, *J. Colloid and interface science*, 2006, 296, 558-564.
 17. A. Nasu, Y. Otsubo, Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides, *J. Colloid and interface science*, 2007, 310, 617-623.
 18. 内藤 智, 枋岡 沙希, 福地 智典, 石川 和宏, 蔵之上 和博, 永井 裕子, 第 85回 SCCJ研究討論会, 2019.
 19. R. C. Langlois, S.E. Friberg, Evaporation from a complex emulsion system, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1993, 44, 23-34.
 20. 岡本 亨, 高保湿スキンケア製剤の処方設計の考え方, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2016, 50, 187-193
 21. 河島三幸, 引間理恵, 化粧品の感触が使用者の感情に与える影響, 日本感情心理学会第 21 回大会, 2013
 22. 鳥山 悟, 左達 秀敏, 村田 武司, 中村 純二, スキンケアにおける意識的な自己接触が脳活動に与える影響, 第 20 回 日本感性工学会大会, 2018.

23. J. Bueno, M. Marcolini, P. Vargas, S. Federle, D. Budie, S. Godinho, M. Lorencini, V. Mambro, Comparison between consumer's perceptions, sensory evaluation and rheological behavior of body care cosmetic, 2015, proceeding of 23th IFSCC conference ZURICH.
24. Y. Akiyama, Y. Tsuruda, S. Takeda, Y. Izumi, S. Nishijima, Application feeling of skin care products and their rheological properties, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2006, 34, 171-175.
25. Y. Akiyama, Y. Tsuruda, S. Takeda, Y. Izumi, S. Nishijima, Change of application feelings of skin care products by skin surface properties, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2006, 34, 241-244.
26. Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Evaluation of tactile sensation of cosmetics by tactile movement, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2009, 43, 95-100.
27. S. Kawahara, K. Tsuchida, K. Haishima, M. Okuyama, A study of the quantification of texture properties in lipsticks, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2011, 45, 28-34.
28. A. Nakamura, A. Sogabe, A. Machida, I. Kaneda, Development of cosmetic formulation using rheological properties – Generation of new aqueous thickeners and novel attempt for quantitative sensory evaluation, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2013, 41, 209-215.
29. N. Saito, IEEE World Haptics Conference 2019.
30. A. Ishikubo, A. Noda, Frictional behaviors during application of lotions by use of a novel friction meter and evaluation of tactile feeling, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2009, 43, 171-176.
31. B. P. Binks, J. Brown, P. D. I. Fletcher, A. J. Johnson, I. Marinopoulos, J. M. Crowther, M. A. Thompson, Evaporation of sunscreen films: How the UV protection Properties changes, *Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8, 13270-13281.

32. 新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会, 「次世代プリンテッドエレクトロニクス材料・プロセス基盤技術開発」中間評価報告書, 2013.
33. R. D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 1997, 389, 827-829.
34. M. Fujita, Y. Yamaguchi, Development of three dimensional structure formation simulator of colloidal particles during drying, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2006, 39, 83-89.
35. M. Fujita, Y. Yamaguchi, Direct simulation of drying colloidal suspension on substrate using immersed free surface model, *Journal of Computational Physics*, 281 (2015) 421.
36. S. Inasawa, Y. Yamaguchi, Self-organized pattern formation of cracks perpendicular to the drying direction of a colloidal suspension, *Soft Matter*, 2012, 8, 2416-2422.
37. R. D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Contact line deposits in an evaporating drop, *Phys. Rev. E*, 2000, 62, 756-765.
38. F. Lin, D. J. Meier, A study of latex film formation by atomic force microscopy. 2. Film formation vs rheological properties: theory and experiment, *Langmuir*, 1996, 12, 2774-2780.
39. H. Feng, J. H. B. Sprakel, D. S. Ershov, T. Krebs, M. A. Cohen Stuart, J. van der Gucht, Two modes of phase inversion in a drying emulsion, *Soft Matter*, 2013, 9, 2810-2815.
40. 今駒 博信, 岡崎 守男, 乾燥特性とは何か, *粉体工学会誌*, 1992, 29, 32-36.
41. A. F. Routh, W. B. Zimmerman, Distribution of particles during solvent evaporation from films, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59, 2961-2968.
42. P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, Particle at fluid interfaces and membranes:

Attachment of colloid particles and proteins to interfaces and formation of two-dimensional arrays, Elsevier, 2001.

43. M. P. Pileini, Nanocrystal Self-Assemblies: Fabrication and Collective Properties, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 3358-3371.
44. 谷口 昌司, 田中 裕久, 神澤 啓彰, 中山 泰, 阪本 雅宜, 中嶋 博之, 佐野 健一, 杉谷 篤史, 大森 宏, 平垣 康成, 市木 孝征, 自動車メタリック塗装のイメージング観察, *Spring-8利用研究成果集*, 2014A1703, 2014.
45. I. Aranberri, K. J. Berverly, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, How do emulsions evaporate, *Langmuir*, 2002, 18, 3471-3475.
46. 畑山 他, 混合溶媒フィルム内の相分離に与える乾燥条件の影響, 化学工学会第45回秋季大会.

2 章. サスペンション乾燥時の粒子挙動解析と化粧品設計への応用

2.1. 緒言

ファンデーションやサンケア製品等の粉末を含む化粧品では、粉末はそれらの製品の機能に対して中心的な役割を担っている。そのため、目的とするメーカーキャップ効果や紫外線防止効果などの機能を求めて多くの粉末が開発されてきた⁽¹⁾⁻⁽¹³⁾。多くのメーカーキャップ製品において、粉末は液中に分散系された状態であるため、最終的な塗布膜形成には塗布や乾燥といった過程を経ている。これらの動的変化については研究事例が少なく、バルクがどのように変化しているのかほとんど分っていない。そのため、ファンデーションなどのメーカーキャップ製品の開発においては、主に経験に基づくトライ & エラーの繰り返しによって各製剤処方構築がなされてきているのが現状である。

粉末配合処方の場合、バルクスラリーにおける分散性の向上が研究の主体となっている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁵⁾。その分散に対するアプローチ方法は、あくまで平衡条件を想定したものであり、塗布・乾燥条件を考慮したものではない。バルクスラリー中の粒子の初期分散状態は、乾燥後に肌上に必ずしも維持されないが、製品機能として実際に重要になるのは塗布後の粒子状態である。今後、開発を効率化していくためには、塗布乾燥過程での粒子の凝集、構造形成がどのように進むのか、構成成分がそこにどういった影響を与えるのかを理解することが必要

となる。

湿式乾燥による成膜方法はさまざまな分野で用いられる技術であり、多くの研究がなされている。しかし、乾燥過程を直接観察した例は少なく、実験的な方法のみで構造形成のダイナミクスを明らかにすることは困難である。それが膜形成および乾燥のメカニズム研究の障害となっている。藤田らは、乾燥中のコロイド状ナノ粒子のための三次元構造形成シミュレータを開発している。このシミュレータでは、スラリー中のナノ粒子の運動が可視化され、構造を評価することができる⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁷⁾。

本章では、乾燥中に粒子構造形成がどのように起こるかを明らかにするために、塗布膜中の各粒子挙動を実験的に観察し、対応する条件にて計算機によるシミュレーションを行った結果を示す。さらに、シミュレーション結果を参考にして、リキッドファンデーション設計を行い、ヒト試験にてその効果を確認した。

2.2. 実験方法

2.2.1. 実験材料

観察試料には、粉末 1 種と揮発油 1 種との混合物を用いた。平均直径が約 5 μm で粒径分布が狭い球状粒子を含む 2 種の粉末を選択した。一つはポリジメチルシロキサン(PDMS; モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャ

パン)から構成され、他方はポリメチルメタクリレート(PMMA; 東洋紡)から構成される粉末を用いた。揮発性油については、異なる乾燥速度および表面張力を有する以下の4つの油を選択した。ジメチルトリシロキサンを主成分とした低分子量ポリジメチルシロキサン(TDMS; 旭化成ワッカーシリコーン)およびイソドデカン(丸善製薬)を高揮発油として使用し、シクロペンタシロキサン(D5; モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン)およびイソヘキサデカン(PRESPERSE INC.)を低揮発油として使用した。粉末と油は、1:4の比率で攪拌混合機(PT-MR 2000, KINEMATICA)によって粒子分散スラリーとした。

2.2.2. 観察方法

全ての観察は、全焦点観察装置(Focuscope FV-100C, PHOTRON)を備えた透過型光学顕微鏡(BX-60, Olympus)を用いて行った。全焦点顕微鏡システムは、対物レンズに接続されたピエゾを高速で高さ方向に移動させながら高速カメラにて撮影し、各上下動での全焦点画素を構成する。これにより、対物レンズの焦点距離を超える厚みでも全体に焦点のあった画像を時間変化として得ることも可能である。各スラリーを幅 30 mm、ギャップ 20 μm のバーコーターを用いてスライドガラス(76 mm x 52 mm)に塗布し、室温で各塗布層の乾燥過程を観察した。液滴では、接触線部分の影響が強くなるため、塗布面全体として接触線の影響が小さくなるように広い塗布面を作製し、塗布面の中央部を観察した。対物レ

ンズをピエゾアクチュエータにより垂直に 40 μm 移動させ、塗装の底部から表面までの全焦点画像を得た。

2.2.3. 数値シミュレーション

スラリー中の粒子の数値シミュレーションのために、藤田らが開発した Brown 動力学モデルに基づくシミュレーションプログラム(SANP - L)を用いた⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁷⁾。SNAP - L の数理モデルでは、スラリー中を移動する粒子は剛体球と想定されており、各粒子は以下のように他の粒子、基材および溶媒から様々な力を受けている。 i 番目の粒子の並進運動は次のように表される。

$$m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = F_i^{\text{co}} + F_i^{\text{ca}} + F_i^{\text{e}} + F_i^{\text{vdw}} - \zeta v_i + R_i, \quad (2-1)$$

m は粒子の質量、 t は時間、 v は並進速度、 R はブラウン力、 ζ が粒子にはたらく粘性抵抗係数、 F^{co} は接触力、 F^{ca} は毛管力、 F^{e} が静電力、 F^{vdw} が van der Waals 力を表す。 i 番目の粒子の回転運動は角運動量保存則に従い、次のように表される。

$$I_i \frac{\partial \omega_i}{\partial t} = T_i^{\text{co}}, \quad (2-2)$$

ここで、 I は粒子の慣性モーメント、 ω は角速度、 T^{co} は接触トルクを表す。二粒子間に働く接触力とトルクは粒子力学の分野でよく用いられる離散要素法 (DEM) に従ってモデル化されている。静電力と Van der Waals 力は、DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek)理論に従うとした。毛管力は横毛管力

と縦毛管力の和として次のように表される。

$$F_i^{ca} = \sum_j f_{ij}^l n_{ij} + f_i^v s_i \quad (2-3)$$

ここで、 f^v は法線力、 f^l は水平力、 \mathbf{n} は粒子間の中心を結ぶ単位ベクトル、 \mathbf{s} は界面に垂直方向の単位ベクトルを表す。横毛管力は液面から突き出た粒子間でのメニスカスの変形によって生じる。横毛管力の大きさについては Kralchevsky と永山によって近似式が与えられている⁽¹⁸⁾。

$$f_{ij}^l = 2\pi\gamma Q^2 / L_{ij} \quad (2-4)$$

$$Q = r_c \sin \psi \quad (2-5)$$

Q は粒子表面に形成されるメニスカス界面の角度であり、 L_{ij} は2粒子間の中心間距離、 γ は表面張力、 r_c は粒子上の界面円の半径、 ψ は球に対する傾斜角、傾斜角度は接触角度および液面の高さに依存する。一方、縦毛管力は液面から突き出ている粒子全てに作用し、次のように表される。

$$f_i^v = 2\pi\gamma Q \quad (2-6)$$

数値計算に使用された基本パラメータを Table 2-1 に示す。本研究において油中の粒子分散を対象としており、静電力は微小と想定できるため、 ζ ポテンシャルを 0 mV とした。計算負荷を減らすために、システム全体のスケールを小さくし、粒子サイズを実験で用いたものよりも小さく、0.1 μm と設定した。乾燥速度についても実際よりも速い 5.0×10^{-2} m/s と 5.0×10^{-3} m/s の2つの乾燥速度を使用し、Hamaker 定数は 5.0×10^{-19} J と 5.0×10^{-20} J の2条件にてシミュレ

ーションを行った。シミュレーション条件も Table 2-1 に示した。また、粒子表面の露出比率である無次元境界面積(NBA)の値を分散度として評価した。NBA値は以下のように表される⁽¹⁹⁾。

$$NBA = \frac{1}{cN} \sum_{k=0}^c (c - k)n(k), \quad (2-7)$$

ここで、 c は最大配位数、 N は粒子数、 $n(k)$ は配位数 k の粒子数とする。NBA は全粒子が完全に分散していればと 1 になり、全粒子が六方最密充填となれば 0 になる。

Table 2-1. Parameters used for the SNAP-L simulations

particle	ζ potential	0 mV
	Friction coefficient	0.01
	Contact angle	60 °
	Hamaker constant	5 x 10 ⁻²⁰ or 1 x 10 ⁻²⁰ J
	Number of particles	139 particles (1.0 as coverage on substrate)
	Diameter of particle	0.1 μm
solvent	Coefficient of viscosity	1 mPa·s
	Surface tension	30 mN/m
	Drying speed	5 x 10 ⁻² or 5 x 10 ⁻³ m/s
	Initial height	0.4 μm

また、肌をツヤがありながら自然に見せるように最適化されたリキッドファンデーション処方設計に活用するために板状粒子スラリーの乾燥過程をシミュレートした。これらのシミュレーションのために、小池らが提案した方法⁽²⁰⁾により二次元的に連結された 5×5 の球形粒子から構成された 3*d*×3*d* 長さの正方形の粒子を調製した。このスラリーの計算条件は、上記と同様である。

2.2.4. リキッドファンデーションのヒト試験

これらのシミュレーションの結果を活用して設計されたリキッドファンデーションを、71人の女性に使用してもらい、化粧肌の見た目の印象に関するアンケートを実施した。(用いたファンデーションは、全ての原料について安全性の保証が確認されており、かつ試作品自体についても事前に身体の悪影響のないことを確認している)。

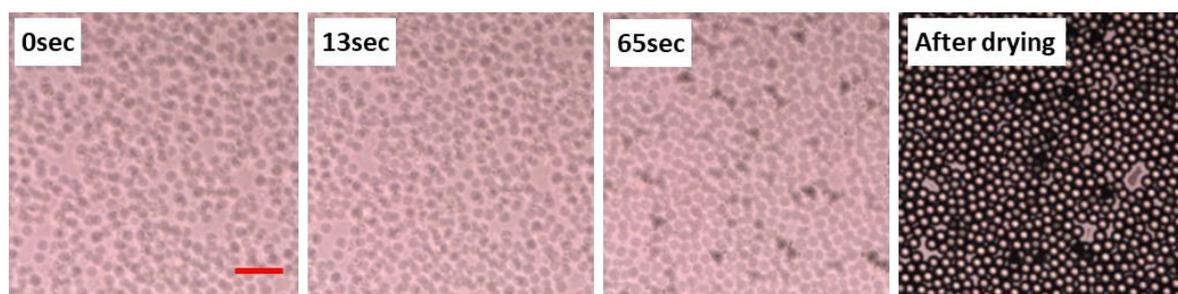
2.3. 結果

2.3.1. スラリー乾燥過程の観察

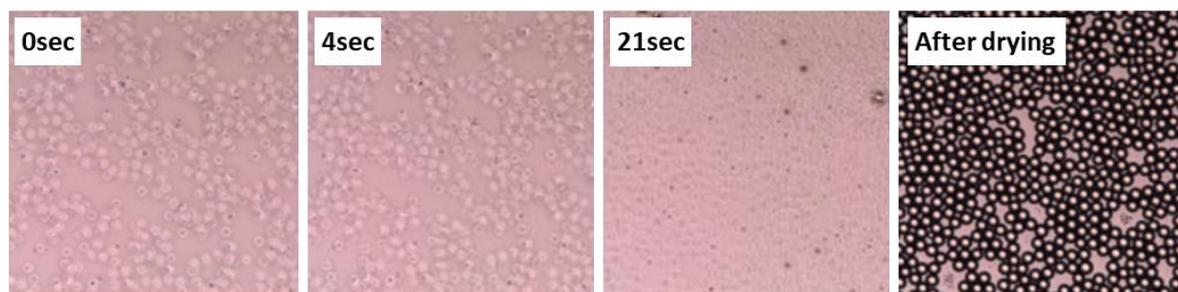
Fig. 2-1⁽²¹⁾は、PDMS粒子を含有する各スラリーの乾燥中の変化を示し、溶媒種にかかわらず同様の粒子挙動が確認された。初期状態の凝集構造から乾燥が進むにつれて濃縮されていき凝集体として成長する。乾燥終盤において急激に基板平面上に崩れ広がった後、粒子は細かく動きながら一旦、最密充填に近い状態にパッキングされ、最後に部分的に空隙が小さくではあるが広がった。

次にPMMA粒子スラリーの乾燥過程での変化をFig. 2-2⁽²¹⁾に示す。いずれの溶媒であっても乾燥初期においてはその挙動に大差は確認できず、凝集体全体として緩慢な動きで初期の配置から大きく移動するようなことはなかった。乾燥終盤になると溶媒の乾燥速度によって挙動は異なり、より揮発性の高い溶媒であるTDMSおよびイソドデカンでは、初期の粒子配置をほぼ保ったまま基板

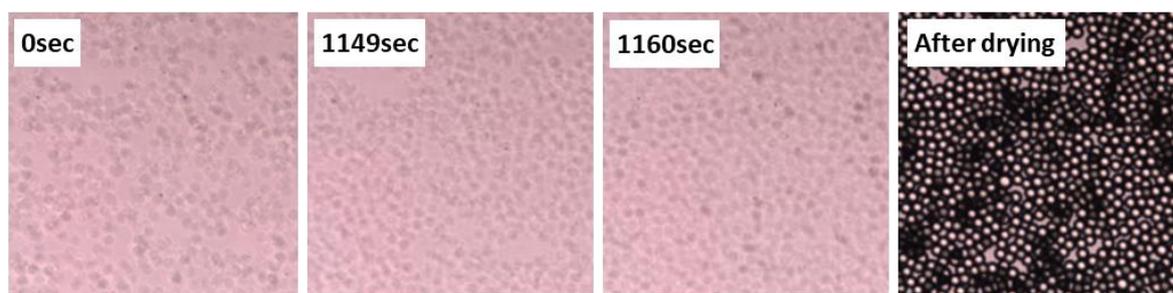
上に落ちていき、その位置で凝集体がやや崩れた。これに対し、揮発性が低く乾燥速度の遅い D5 およびイソヘキサデカンでは、凝集体がより大きく基板の上に崩れ拡がり、基板上の空隙部分を埋めていった。乾燥後の粒子被覆率は乾燥速度の遅いスラリーの方が大きかった。



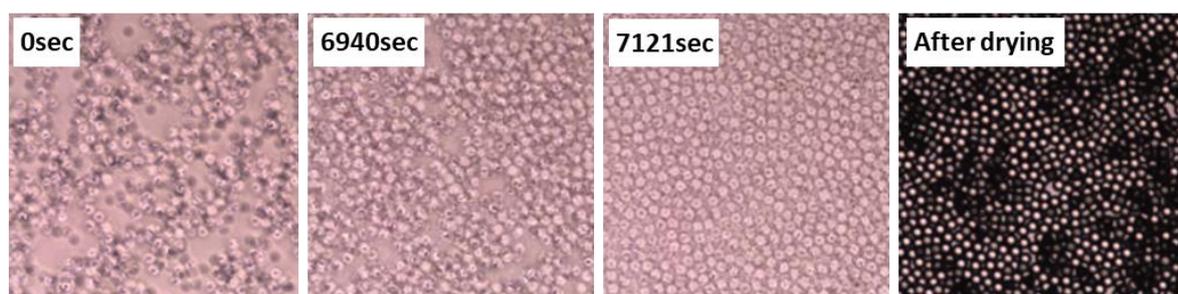
(a) Low molecular dimethylsilicone



(b) Isododecane



(c) Cyclopentasiloxane



(d) Isohexadecane

Figure 2-1. Microscope images showing the arrangement of polydimethylsiloxane (PDMS) particles during the drying process of slurries using a solvent of (a) low molecular weight dimethylsilicone, (b) isododecane, (c) cyclopentasiloxane and (d) isohexadecane. Scale bar is 50 μm ⁽²¹⁾.

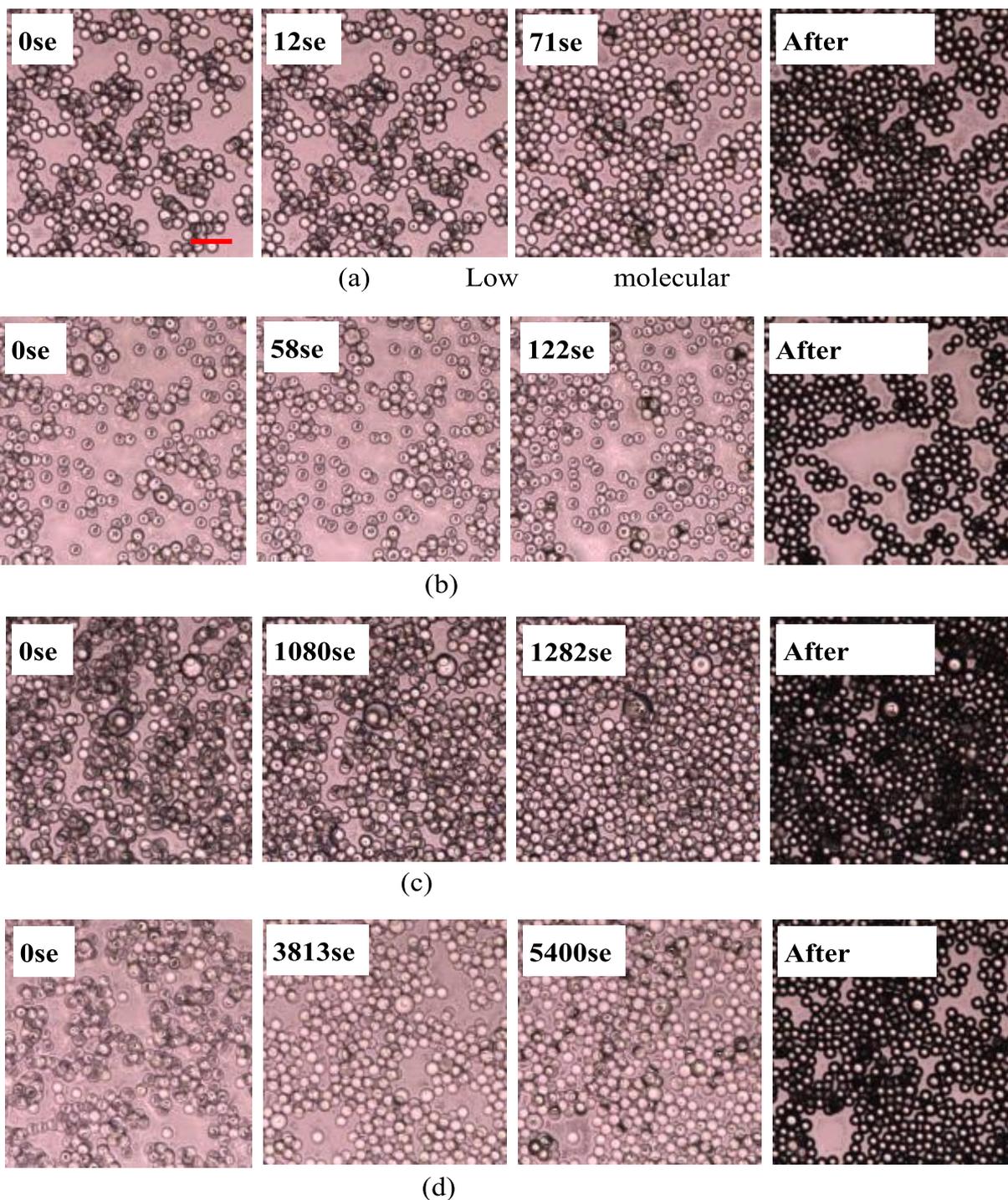


Figure 2-2. Microscope images showing the arrangement of polymethylmethacrylate (PMMA) particles during the drying process of slurries using a solvent of (a) low molecular weight dimethylsilicone, (b) isododecane, (c) cyclopentasiloxane and (d) isohexadecane. Scale bar is $50\ \mu\text{m}$ ⁽²¹⁾.

2.3.2. スラリー中の粒子挙動の計算シミュレーション

スラリー内微粒子の乾燥過程の数値シミュレーションのために、2つの初期粒子条件を設定した。第1の条件は、全ての粒子が粒子間接触なしに配置された完全分散条件(Fig. 2-3(a))⁽²¹⁾であり、第2の条件は、凝集状態(Fig. 2-4(a))⁽²¹⁾である。初期状態の粒子凝集体を形成するために、NBA値が一定になるまで乾燥速度条件 0 m/s にて計算を行った。

完全分散スラリーについて、高い Hamaker 定数(5×10^{-20} J)でのシミュレーション結果を Fig. 2-3(b)~(e)⁽²¹⁾に示す。高揮発性状態(5×10^{-2} m/s、Fig. 2-3(c))および低揮発性状態(5×10^{-3} m/s、Fig. 2-3(e))で乾燥した後の凝集状態に明確な差がないが、基板上の空隙面積は、高揮発条件の方がわずかに小さい。この結果は、PMMA スラリーでの観察結果と異なるものである。

初期凝集条件について、高 Hamaker 定数(5×10^{-20} J)でのシミュレーション結果を Fig. 2-4(b)~(e)⁽²¹⁾に示す。高揮発条件下(5×10^{-2} m/s、Fig. 2-4(c))での乾燥後の基板上的粒子被覆率は、低揮発条件下(5×10^{-3} m/s、Fig. 2-3(e))の場合よりも低いことが分かる。

同様にして低 Hamaker 定数(1×10^{-20} J)での乾燥シミュレーション結果を Fig. 2-5 に示す⁽²¹⁾。乾燥後の基板上的粒子分散の度合いは、乾燥速度にかかわらず同等であり、どちらも高度に秩序化されていることが分かる。

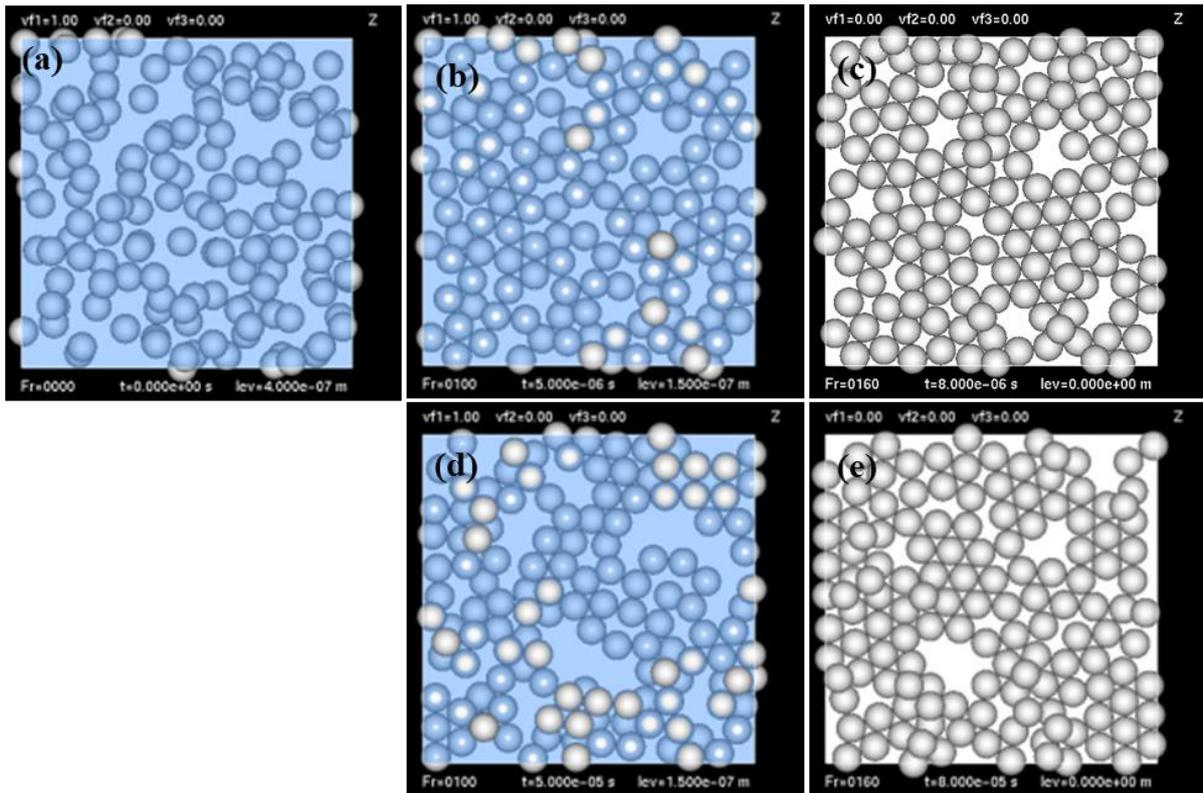


Fig. 2-3. Simulated results of drying of the initially well-dispersed particles. (a) the initial state; (b), (d) during drying when the solvent height decreased to $1.5 \times d$ and (c), (e) after complete drying of solvent. Drying rates were 5×10^{-2} m/s for (b) and (c), and 5×10^{-3} m/s for (d) and (e), respectively. The parameter d is the particle diameter. Blue color shows the solvent ⁽²¹⁾.

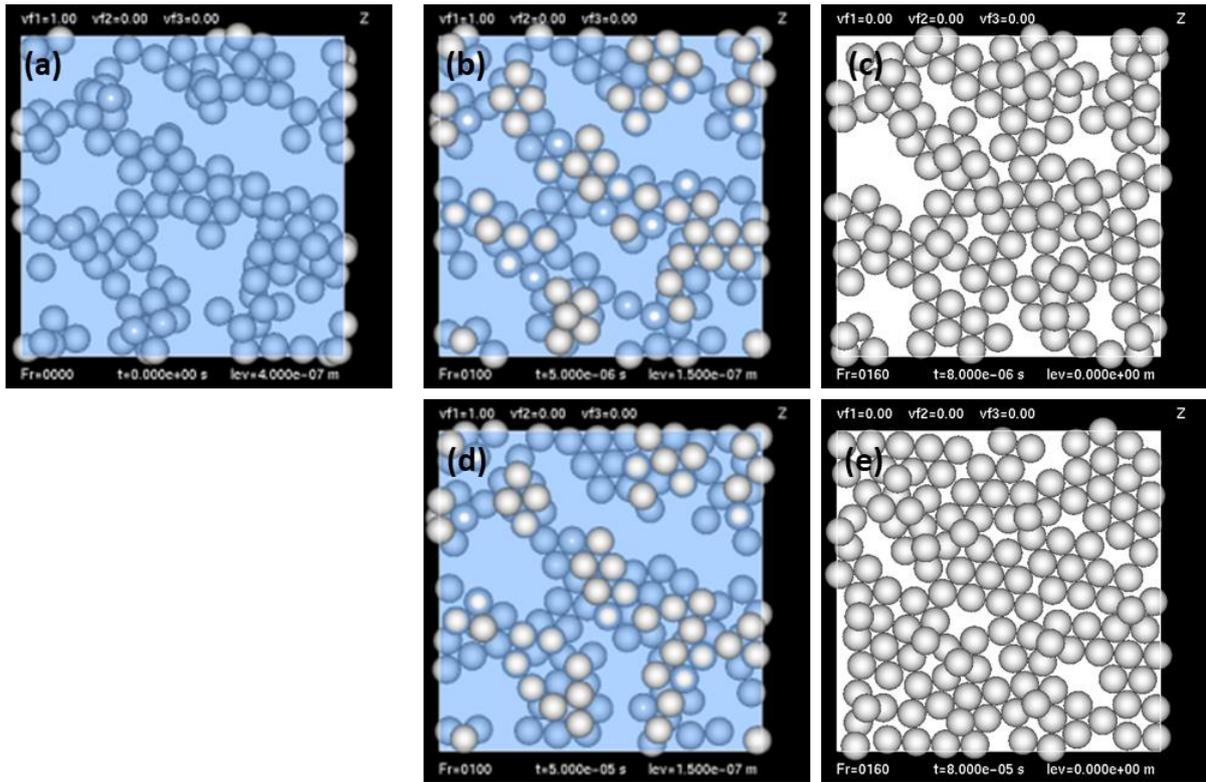


Fig. 2-4. Simulated results of drying of a slurry that contained initially aggregated particles. (a) the initial state; (b), (d) during drying when the solvent height decreased to $1.5 \times d$, and (c), (e) after complete evaporation of solvent. Drying rates were 5×10^{-2} m/s for (b) and (c), 5×10^{-3} m/s for (d) and (e). The parameter d is the particle diameter. Blue color shows solvent ⁽²¹⁾.

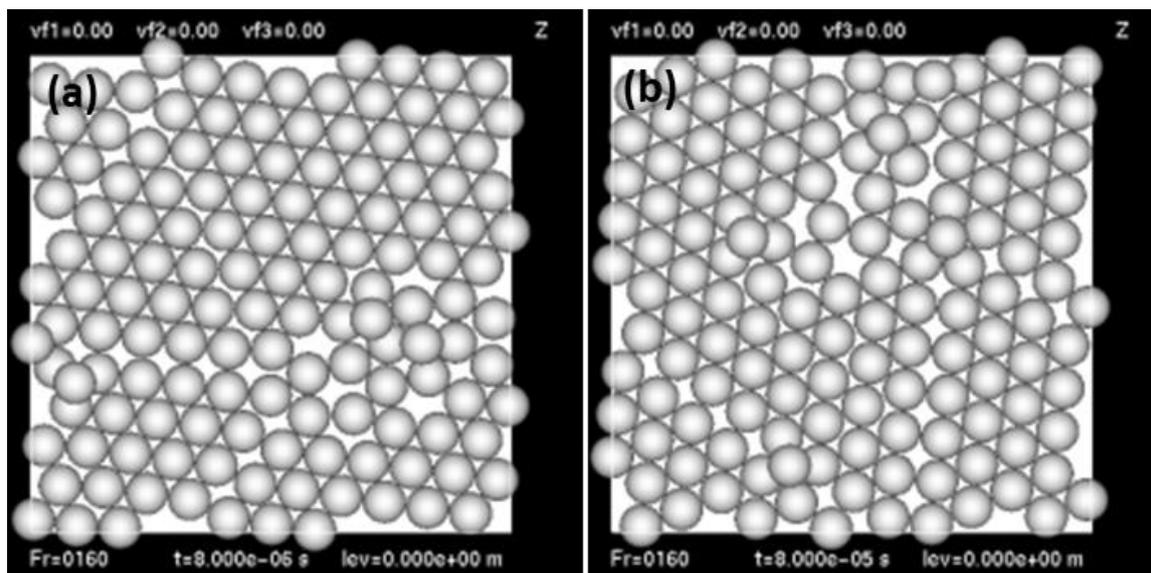


Fig. 2-5 Simulated results of fully dried particles. Hamaker constant was 1×10^{-20} J for both cases. Drying rates were (a) 5×10^{-2} m/s and (b) 5×10^{-3} m/s, respectively. (21)

2.3.3. リキッドファンデーション設計におけるシミュレーションの活用

板状粒子スラリーの乾燥後の粒子配置を Fig. 2-6 に示す⁽²¹⁾。低 Hamaker 定数 (1×10^{-20} J)かつ低乾燥速度(5×10^{-3} m/s)条件では、板状粒子の配向が揃っている (Fig. 2-6(a))。しかし、高 Hamaker 定数(5×10^{-20} J)かつ乾燥速度が速い(5×10^{-2} m/s) 場合、粒子配向は乱れる (Fig. 2-6(b))。単純にツヤのみを向上させるためには、板状粒子が高配向している方が望ましいが、それでは、肌の凹凸が目立ち自然な仕上がりになりにくい。したがって、より自然でツヤのある肌の外観を得るために、Fig. 2-6(b)の後者のシミュレーション結果に従い、板状粒子のわずかに無秩序な構造をもたらすように粉体表面処理と溶媒揮発速度を調整してリキッ

ドファンデーション組成を設計した。使用者の多くは、このファンデーションを塗布することで、その化粧肌にツヤがありながら自然な外観を有していると感じた(Table 2-2)。

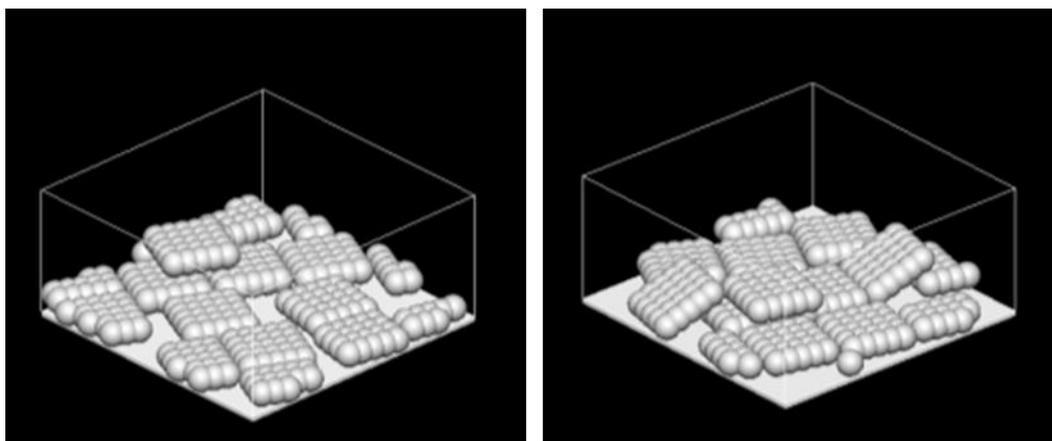


Fig. 2-6. Simulated results of packing of plate-shaped particles after complete drying. Drying rate and Hamaker constant used are (a) 5×10^{-3} m/s and of 1×10^{-20} J and (b) 5×10^{-2} m/s and 1×10^{-19} J.

Table 2-2 Results of the questionnaire regarding the appearance of the skin after application of the liquid foundation prepared on the basis of the simulated results.

	yes	no
feel radiance	87	6
skin appear like smooth	92	3
skin texture look like fine	86	3

2.4. 考察

2.4.1. スラリー乾燥過程の観察

観察結果から、PDMS 粒子スラリーの乾燥過程においては 2 粒子間の van der Waals 力が乾燥後の粒子配置に対して支配的と考えられる。シリコン表面間の van der Waals 力が小さいために粒子の凝集力は弱く、そのため、PDMS 粒子から構成される凝集体は、小さな外力によって容易に崩れる。このため、溶媒揮発速度および表面張力による乾燥後の粒子状態への影響が小さかったと推測される。一方、PMMA 粒子スラリーの乾燥過程では、溶媒の揮発速度が乾燥過程での凝集構造の変化に大きく影響している。PMMA 粒子間の凝集力は、シリコン粒子間よりも強く、粒子凝集体を崩すためには、凝集体の弾性限界を超えて変形させるのに十分な外力が必要である。乾燥速度が遅いということは、凝集体に長時間外力が加わることを意味し、これが、低揮発溶媒スラリーの場合に PMMA 粒子が基板上に拡がりやすい原因であると考えられる。

全ての実験において、粒子構造は乾燥の最後の段階で劇的に変化していた。つまり、これらの変化は塗布膜の内部ではなく、粒子が突出している表面で起こると推定される。すなわち、粒子と溶媒との界面における毛管現象によって生じる毛管力の垂直成分は、凝集体を基板に押し付ける力になる。実際に、毛管力はこの単純系において乾燥過程で凝集構造を破壊することができる唯一の外

力である。今回用いた炭化水素溶媒の表面張力は約 24 mN/m、TDMS および D5 のシリコン溶媒は約 18 mN/m であり、炭化水素溶媒の方がシリコン溶媒よりも高い表面張力を有している。したがって、炭化水素溶媒はより大きな毛管力を発生させ、より強く凝集体を基板に押し付けると予測したが、乾燥後の粒子状態に対して溶媒表面張力による明確な違いは観察されなかった。乾燥速度が速くとも、表面張力が大きいことによって毛管力が大きくなれば、凝集体を崩すことができると考えられる。しかし、化粧品に利用可能な、揮発性が高く表面張力が大きな溶媒は存在せず、この仮説を実験的に検証することは困難である。そこで、この条件について計算シミュレーションを用いて、乾燥過程における粒子挙動の解析を試みた。

2.4.2. スラリー中の粒子挙動の数値シミュレーション

分散状態を初期条件とした乾燥過程における NBA 値の変化を Fig. 2-7 に示す⁽²¹⁾。乾燥速度の異なる溶媒からなるスラリー中の凝集状態を比較するために、溶媒高さ(H)と粒子直径(d)の比率(H/d)に対してスラリーの NBA 値をプロットした。乾燥初期段階では、各粒子は他粒子に接触していないため、NBA 値は 1 になる。その後、乾燥に伴い粒子濃度が上昇するにつれて粒子は凝集体を形成し、NBA 値は溶媒の揮発性にかかわらず、溶媒の高さが $1.2d \sim 1.3d$ に達するまで減少する。同じ溶媒高さでの変化を比較すると、遅い乾燥条件での NBA 値

はより低く、凝集体はより大きいことになる。表面間距離の関数としての DLVO 理論に基づく粒子表面間のポテンシャル曲線を Fig. 2-8 に示す⁽²¹⁾。本研究では、静電力は無視できる大きさとして仮定したので、バルク内部の粒子間に働く力は常に引力であり、van der Waals 力に起因する。したがって、時間の経過とともに粒子は凝集する傾向があり、スラリー中の凝集体は成長する。しかしながら、PMMA スラリーの観察結果では、凝集体が初期状態で既に形成されており、凝集体が粒子濃度にかかわらず初期乾燥段階で変化しないことが確認された。また、低揮発条件では、被覆率は溶媒高さ $1.3d \sim 0.7d$ において上昇し、NBA 値はわずかに増加する。一方で、高揮発条件では、粒子によって組織化された構造は、同じ領域では変化しない。被覆率の上昇は凝集体が崩れ基板面に広がることによるものである。したがって、乾燥プロセスの最終段階の粒子挙動に限れば、基板表面被覆率に対する乾燥速度の影響は観察結果と類似性がみられる。

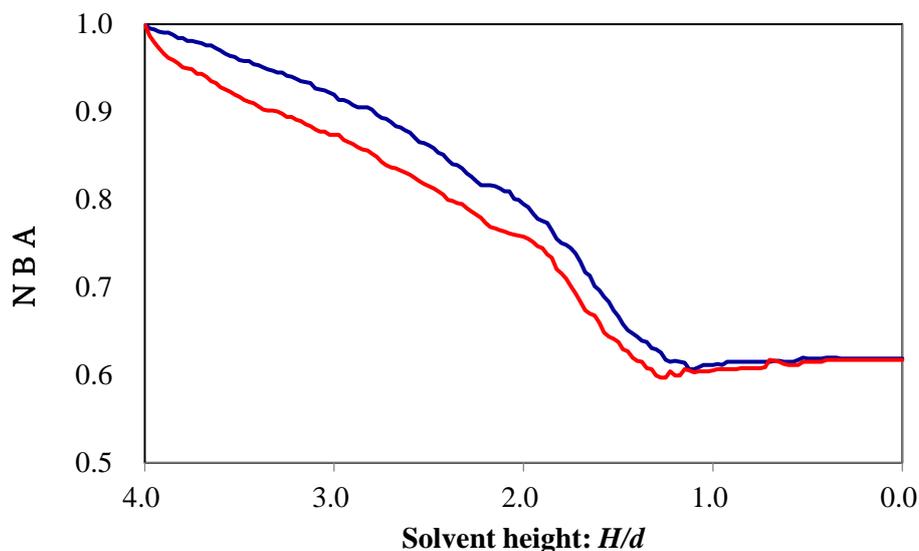


Fig. 2-7 Evolution of the NBA values as a function of the ratio of the solvent height, H , to the particle diameter, d , using the initially well-dispersed particles with a drying rate of 5×10^{-2} m/s (blue line) and 5×10^{-3} m/s (red line). The initial H/d value is 4 and the final value is 0 after complete drying ⁽²¹⁾.

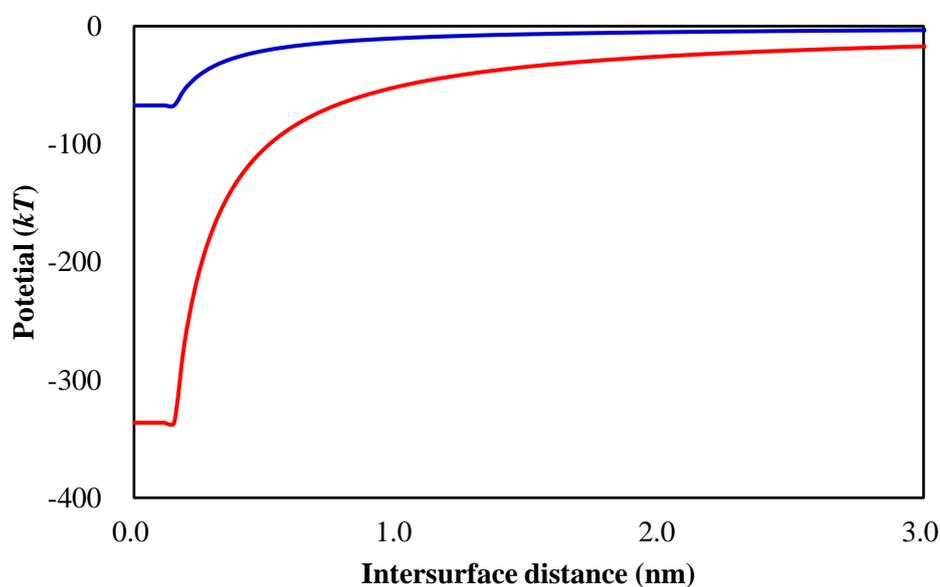


Fig. 2-8. Calculated interparticle potential as a function of the surface separation distance with a Hamaker constant of 1×10^{-20} J (blue line) and 5×10^{-20} J (red line) ⁽²¹⁾. Potential of the y-axis is normalized by the product of the Boltzmann constant k and the temperature of the system T .

初期条件を凝集状態としたときの乾燥過程での NBA 値の変化を Fig. 2-9 に示す⁽²¹⁾。ここでは、溶媒の高さが $1.5 \times d$ になるまで異なる乾燥速度の間に明確な差はない。実際、2つの乾燥速度条件下での NBA 値は溶媒の高さが $3.0 \times d$ に達するまでほとんど変化せず、凝集構造は PMMA スラリーの乾燥過程と同様に維持される。その後、溶媒高さ $1.1d \sim 1.5d$ の範囲において、NBA 値は、どちらの乾燥速度条件でも急激に上昇するが、この乾燥プロセスの最後の段階における NBA 値の増加は、乾燥速度が遅い方が大きい。この NBA 値の増加は、凝集体の崩壊によるものであり、これは PMMA スラリーの観察結果とよく一致している。凝集体の崩壊は乾燥時間に依存していることから基板に押しつけられる力がかかっている時間の長さに依存すると考える。凝集初期条件での計算シミュレーションの結果は、PMMA スラリーの実際の乾燥過程で観察される特徴を有しており、計算に使用した条件は実際の条件を反映していると考えられる。シミュレーションにおいて NBA 値が最小になるとき、凝集体の下部は基板と接触し、その上部は界面から突出する。これらの結果から、乾燥過程での粒子挙動は Fig. 2-10 のように進むと推測した。乾燥初期には液面高さが凝集体サイズ以上であるため縦方向に押しつけられることなく、また空間に余裕があるため凝集体が接することなく粒子(凝集体)の濃縮が起こる。さらに濃縮が進むと凝集体が接するようになり凝集体が成長する。液面高さが凝集体サイズ以

下になると毛管力の垂直方向の力によって凝集体は基板に押しつけられる。このため凝集体が崩れて基板面に拡がり粒子被覆率が上昇する。

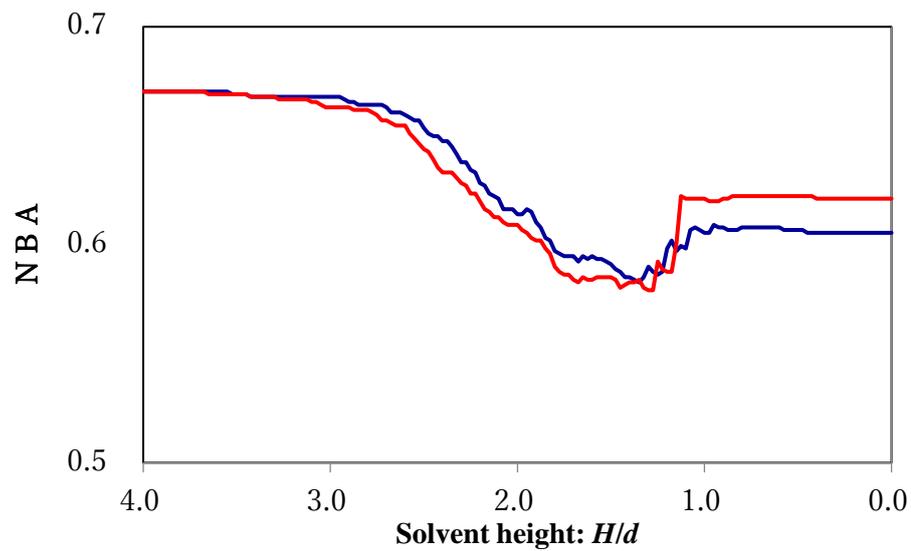


Fig. 2-9. Evolution of the NBA values as a function of the ratio of the solvent height, H , to the particle diameter, d , using the initially aggregated particles with a drying rate of 5×10^{-2} m/s (blue line) and 5×10^{-3} m/s (red line). The initial H/d value is 4 and the final value is 0 after complete drying⁽²¹⁾.

低い Hamaker 定数を用いて得られたシミュレーション結果は、PDMS スラリーの乾燥過程で見出された結果と類似している。Fig. 2-8 のポテンシャル曲線に示すように、Hamaker 定数が 1×10^{-20} J での凝集力は Hamaker 定数が 5×10^{-20} J の時と比べて小さいので、粒子はより脆い軟凝集体を形成する。弱い力でも凝集体を容易に破碎することができるので、低 Hamaker 定数の粒子から構成される凝集体は、縦毛管力によって崩され、さらに、粒子は溶媒条件にかかわらず、横毛管力によって互いに引き寄せられ密に充填される。乾燥後の PDMS 粒子と

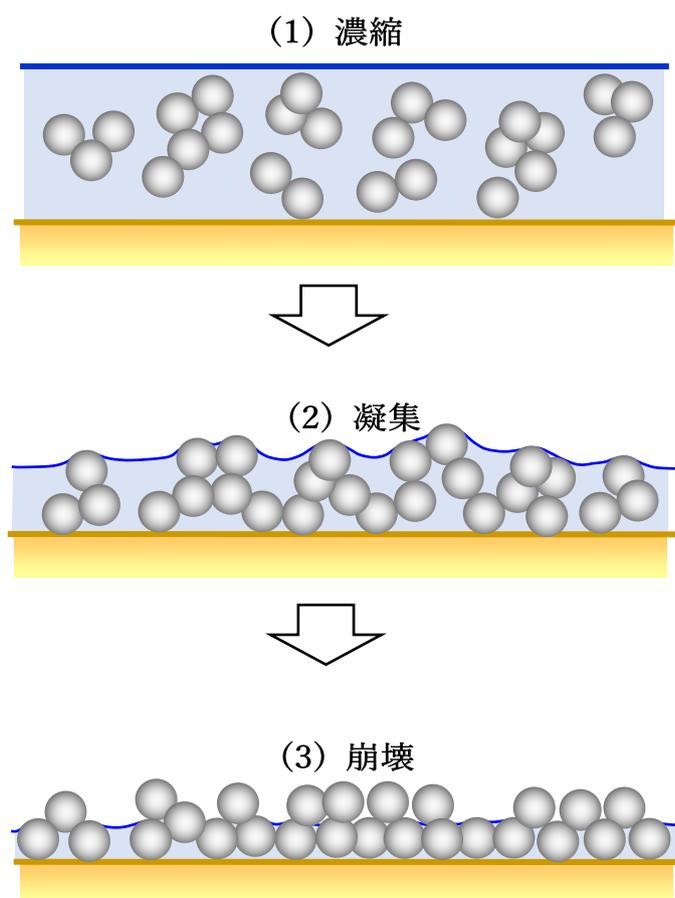


Fig. 2-10 Schematic illustration of particles during drying.

PMMA 粒子の配置の違いは、粒子間 van der Waals 力の大きさの違いによるものと考えられる。ただし、Hamaker 定数 $1 \times 10^{-20} \text{ J}$ での粒子間ポテンシャルも表面間距離が 1 nm 以下では大きくなっており、粒子間距離が $1.5 \times 10^{-1} \text{ nm}$ でのポテンシャルは約 $70 kT$ となっている。近距離場でのモデル精度にも関わるが、この粒子間力が乾燥時の毛管力に対して十分低いと言えるかどうかは検討の余地がある。

今回のシミュレーションに用いた条件は、計算負荷を軽くするために実験条件と比べて粒子径を小さくして計算領域を縮小し、溶媒の乾燥速度（液面降下速度）を速くして計算時間を短くしている。Van der Waals 力は粒子半径に比例するため、シミュレーション条件では実験条件よりも小さい。加えて、乾燥速度が速いため、毛管力で基板に凝集体が押しつけられる時間は実験に比べ短い。したがって、今回のシミュレーションは実験系を正確にトレースしたものとは言えない。しかし、van der Waals 力が低下して粒子間引力が低下した分、毛管力の作用時間を短くすることで実験結果に類似したシミュレーション結果が得られたと推測される。どちらの場合も凝集体が崩れて基板面に拡がる結果が得られていることから、粒子間引力と毛管力とのバランスによって乾燥中の粒子挙動は決定すると考えられ、様々な特性値の影響を推定するためには有効な計算条件と考える。

2.4.3. リキッドファンデーション設計への粒子シミュレーションの活用

肌を光沢があるように見せるリキッドファンデーションは、一般に、正反射光を強めるために、板状粒子を主体とした大量の粉末を含有する。一方、このようなファンデーションを塗布した肌は、毛穴などの肌表面の凹凸を強調する傾向がある。人の肌の微細なテクスチャは、肌表面で光を拡散させる。したがって、Fig. 2-6(b)のような粒子がわずかに乱れた板状粒子の配置は、肌の外観を明るく自然にする可能性がある。シミュレーション結果におけるこのような板状粒子のやや乱れた配向状態は、高 Hamaker 定数および速い乾燥によるものである。したがって、ファンデーション処方設計として未処理の板状粉末および高い揮発性溶媒を選択し、実際のファンデーションを試作した結果、狙い通りの評価が得られた。したがって、この乾燥シミュレータは、化粧品の処方設計を支援する強力なツールになり得る。

2.5. 結論

化粧品に用いられる粉末において塗布乾燥後に高秩序化された塗布膜を得るためには、粒子間の van der Waals 力の大きさと溶媒の乾燥速度が重要であることを直接観察および計算シミュレーションによって確認した。スラリー中の凝集体は、乾燥の最終段階で粒子と溶媒との間の接触線に働く毛管力の垂直成分

の力によって基板に押し付けられる。粒子間の van der Waals 力が弱い場合は凝集体が脆く、乾燥速度が遅いと毛管力によって基板に押しつけられる時間が長くなるため、凝集体は崩壊し、粒子は基板上に広がる。

今回用いた数値シミュレーションモデルは、乾燥過程での粒子の構造化を予測するのに有効であり、リキッドファンデーションの設計に非常に有用であった。要求される乾燥後の粒子状態を達成するための要因をシミュレーションによって推測することが出来るようになった。これにより肌のツヤに影響を及ぼす、乾燥後塗布膜中の板状粒子の配向を計算し、リキッドファンデーション設計に活用することが出来た。

本研究では単純な乾燥モデルとしてガラス基板上でのスラリー乾燥について検討を行ったが、化粧品への応用を考えると、塗布基板は人の肌である。摩擦係数や Hamaker 定数、濡れ性、凹凸形状など物理的/化学的な性質は肌とガラス板とでは大きく異なる。凹凸形状は粒子が横方向にスライドする際に必要とする力が凹凸面の位置によって異なってくることから非常に複雑になる。段階的に肌の性質に近づけていくために、次の段階としては基板の表面改質によって基板表面の化学的性質についての検討が考えられる。例えば、粒子との間の van der Waals 力を強くすれば、基板に接触した粒子が固定され、凝集体は崩れ拡がりにくくなることが推測される。このようなデータを積み重ねることで、現実

をそのままトレースするようなシミュレーションは行えなくても、粒子状態を推測するのに十分な有用な計算条件へと最適化できると考える。

参考文献

1. K. Yagi, K. Ogawa, T. Kanemaru, K. Joichi, N. Kunizawa, R. Takano, Optical rejuvenating makeup using an innovative shape-controlled hybrid powder, IFSCC Magazine, 9 (2006)
2. N. Nakamura, Y. Takasuka, I. Takatsuka, Blurring of wrinkles through control of optical properties, J. Soc. Cosmet. Chem. Japan, 21 (1987) 2, 119-126.
3. K. Ogawa, Development of a functional pearl pigment that can provide a transparent and comfortable finish and its application, Fragrance Journal, 31 (2003) 4, 17-21.
4. K. Ogawa, K. Joichi, T. Kanemaru, O. Sakurai, A. Machida, Development of a hybrid powder that is coated with nano-fiber type-ZnO and can yield excellent optical and physical characteristics, and its application, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 39 (2005) 3, 209-213
5. T. Katsuyama, A. Kimura, M. Yamaguchi, M. Yoshida, Development of novel thin layered material based on a new photocomplementary color theory and its application in cosmetic foundation, Proceedings at the 19th IFSCC International Congress (1996) 123-127.
6. A. Sumiyoshi, T. Kumei, K. Nishimoto, T. Tanaka, X. Liu, S. Yin, T. Sato, Development of a powder with long lasting effects, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 45 (2011) 4, 315-322.
7. K. Watabe, T. Kumei, S. Yin, T. Sato, The preparation and characterization of various-shaped cerium dioxide and its application to cosmetics, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 48 (2014) 1, 11-18.
8. M. Iida, C. Asami, S. Nishikawa, Development of makeup products which

- reproduce the radiance from inside the skin, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 47 (2013) 1, 26-32.
9. K. Uehara, L. Minami, H. Iwamoto, M. Osada, T. Igarashi, K. Nakano, K. OOsaki, T. Uematsu, N. Nojiri, A. Kashimoto, K. Fukuda, Development of youthful-looking makeup foundation by controlling transmitted light, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 44 (2010) 48-56.
 10. H. Tanaka, N. Enomoto, Production procedure and cosmetic application of flaky powder, Japanese PAT. 2784261, 1998.
 11. H. Nishimura, Development of new powder for “mizumizushii”-looking makeup foundation, *Fragrance Journal*, 34 (2006) 49-52.
 12. T. Igarashi, Recent technical trends on cosmetic foundation, *Fragrance Journal*, 34 (2006) 6, 17-28.
 13. F. Tsukiyama, Y. Tomita., Development of the functional powder responding to market trends and its application for the make-up products, *Fragrance Journal*, 41 (2013) 3, 47-54.
 14. A. Nasu, Y. Otsubo, Rheology and UV protection properties of suspensions of fine titanium dioxides in a silicone oil, *J. Colloid and interface science*, 2006, 296, 558-564.
 15. A. Nasu, Y. Otsubo, Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides, *J. Colloid and interface science*, 2007, 310, 617-623.
 16. M. Fujita, Y. Yamaguchi, Development of three-dimensional structure formation simulator of colloidal nanoparticles during drying, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39 (2006) 1, 83-89.
 17. M. Fujita, Y. Yamaguchi, Simulation of 3D crystallization of colloidal

- nanoparticles on a substrate during drying, *Intern. Polymer Processing*, 22 (2007) 1, 16-21.
18. P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Particles at Fluid Interfaces and Membranes: Attachment of Colloid Particles and Proteins to Interfaces and Formation of Two-Dimensional Arrays*, Elsevier, Netherlands, (2001).
 19. M. Fujita, O. Koike, Y. Yamaguchi, Direct simulation of drying colloidal suspension on substrate using immersed free surface model, *J. Comput. Phys.*, 281 (2015) 421-448.
 20. O. Koike, S. Ohta, M. Fujita, Y. Yamaguchi, Simulation Model of Concentrated Colloidal Rod-like Nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (2008) 10, 8124-8130.
 21. K. Hasegawa, A. Nasu, M. Fujita, Behavior analysis of coating layer particles in cosmetic materials during drying by observation and computational simulation, *Josai Mathematical Monographs*, 2016, 9, 75-88.

3 章. 不揮発油分からなる W/O エマルションの乾燥メカニズム

3.1. 緒言

化粧品や医薬品の外用剤にとってエマルション技術は非常に有用で汎用される技術である。水溶性と油溶性の原料を一つの製剤に共存させることが出来ることがその大きな要因ではあるが、レオロジーコントロールによる使用感触の調整のためにも有用である。水などの揮発成分を含んだエマルション製品を使用する場合、エマルションの乾燥が起こる。1 章で述べたように揮発成分がどの相に存在するかによってエマルションの乾燥は 3 つのタイプに分けられる。本章では不揮発性油が分散相として使用される水中油型(O/W)エマルションの乾燥を対象とする。このタイプのエマルションでは、水のみが蒸発し、エマルション中に残存する分散油滴は最終的に合一して液膜を形成する^{(1), (2)}。エマルションの乾燥の 1 つの重要な特徴は、これらの液滴の変形であり、分散相も液体であるため、固体粒子懸濁液の場合と比較して、変形がはるかに容易に起こることにある。例えば、球形の油滴は、乾燥⁽¹⁾または遠心分離⁽³⁾の際の圧迫によって六角形の形状に変形する傾向がある。対照的に、シリカのような硬い懸濁粒子を含有するコロイド懸濁液の乾燥中、充填による粒子の変形は無視できる。したがって、これらの粒子は充填された粒子間に多くの小さな空隙が存在する粒子フィルムを形成する⁽⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。この充填層内では、狭い空隙を介する溶媒流れ

に対して大きな抵抗があり、コロイド懸濁液の乾燥速度を低下させる^{(5),(17)}。エマルションの乾燥では、液滴の変形によって流路が狭くなるため同様の機構によって乾燥速度の低下が起こりうると考えた。実際、狭い空隙を介する水輸送が濃縮された水中油型エマルションにおける乾燥速度の低下の機構として提案されている⁽¹⁸⁾。しかし、液滴の変形と乾燥速度との間の相関などの定量情報は提供されていない。O/W エマルションの乾燥に関する研究は、分散油滴の連続水相を経由する際の油中拡散に関するものが多い⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。これに対し、上述の通り、油滴の変形は水の輸送を劇的に低下させうるものであり、乾燥速度との関連性を研究することは重要である。もう一つのエマルション乾燥の大きな特徴として乳化粒子の合一がある。乳化粒子が合一した場合、粒子間に存在した流路が失われることになるため、これも乾燥速度を減少させる可能性がある。また、乳化粒子の合一は、「しっとり感」や「みずみずしさ」といった塗布感触に影響することが報告されている⁽²³⁾。したがって、乾燥速度により乾燥過程での合一にどのように影響するのかを理解することは、化粧品設計において大きな手助けとなる。

乳化粒子の変形、合一と乾燥速度の関係を知るためには、エマルション全体量の変化と内部の乳化粒子の形状変化を同時に追跡する方法が必要となる。2章で用いた観察方法⁽²⁴⁾は、乳化粒子の形状を見ることができ、データ取得時間

も短いことから経時観察にも適してはいるが、観察領域が狭いため、全体量の変化を同時に知ることは困難である。Feng らは、ガラスキャピラリーセル中に分散した油滴形状のリアルタイム観察結果を報告した。乾燥過程での油滴形状の変化から乾燥表面での圧力発達を解析している^{(1), (2)}。この報告では、水の輸送と乾燥速度との関連性は議論されなかったが、この手法にアレンジを加えることで乾燥速度と油滴形状が同時に評価できると考えた。具体的には、エマルション液滴を2枚のガラス板で挟んで乾燥させる。これにより液滴の周囲長方向からしか蒸発は起きず、ガラス板上部からの光学顕微鏡観察によってエマルション滴の大きさと乳化粒子形状の観察が可能になる。さらに、水相と油相をそれぞれ蛍光試薬で染色することで、各相の定量評価が可能になる。つまり、各相の乾燥速度の変化と乳化粒子の変形を同時に計測していることになり、これまで研究されてこなかった両者の関係について解析することが可能な評価方法と言える。

本章では、不揮発性油の分散相を含む O/W エマルションにおける水の乾燥について速度論的検討を示す。また、分散油滴の変形および合一に対する乾燥速度の効果についても述べる。

3.2. 実験方法

3.2.1. 実験材料

予備実験として界面活性剤として Table 3-1 に表される AB_m 型の C_nH_{2n+1}(OC₂H₄)_mOH 構造の活性剤（全て日本エマルジョン製）を用いて水中に流動パラフィン(出光興産)を乳化させたエマルジョンを用いて乾燥実験を行った。その結果、15 または 30 付加モル数のエチレンオキシド(EO)基を有するポリオキシエチレンラウリルエーテルである C12EO15 および C12EO30 を選定し、乾燥過程の詳細な検討を行った。

Table 3-1 Summary of EO addition number and alkyl chain length of surfactants examined in the pretest. The upper and lower row in each cell show molecular weight and HLB value, respectively. We note that surfactant molecules displayed in yellow cells were used in the pretest.

		EO付加モル数 (m)					
		10	15	20	25	30	40
アルキル鎖長 (n)	C12	626 12	846 14	1066 15	1286 15	1506 16	
	C16	682 11	902 13	1122 14	1342 15	1562 15	
	C18		930 12	1150 13	1370 14	1590 15	2030 16
	C22	766 9		1206 12		1646 14	

本実験では、フルオレセインおよびペリレン(和光純薬工業)を、それぞれ水相および油相のための蛍光試薬として選択した。全ての原料は、精製せずに使用した。

3.2.2. エマルションの調製

予備実験のエマルションは水相：油相の体積比を1：1として活性剤水溶液中に油を添加した後、ホモジナイザーにて攪拌、乳化することで得た。

本実験では、乳化粒子系 100 μm の単分散エマルションを使用するため膜乳化法にて O/W エマルションを調製した。得られる乳化粒子径は膜の細孔径によって決定される。事前の検討を行った結果、30 μm の孔径を有するシラスポークラスガラス(SPG)膜(SPG テクノ製)を選定した。水相として 10 mM の活性剤水溶液を事前に用意した。SPG 膜を取り付けたシリンジポンプにて、6 mL/h の供給速度で、1.5 mL の油を 3.5 mL の界面活性剤水溶液に導入した。得られたエマルションの粒度分布を画像解析によって評価したところ油滴の平均直径は約 92 μm であった。蛍光画像を得るために、水相および油相にはそれぞれ 5 mg のフルオレセインを 100 g の水相に溶解し、同量のペリレンを 100 g の油に溶解させたものを用いた。各界面活性剤溶液と油との間の界面張力はペンダントドロップ法(Dropmaster DMs-501, 協和界面科学)により測定した。

3.2.3. 乾燥実験

予備実験ではエマルション 2 μL を 100 μm のスプレーを介して2枚のガラス板で挟んだ状態で室温に乾燥させた。乾燥過程をビデオマイクروسコープ(KH-7700、Hirox 製)にてサンプル上部から 35 倍の対物レンズで観察した。

サンプル上下をガラス板で挟み込むことで試料中の水の蒸発を、液体-空気界面の側面のみに制限した。

本実験では、Fig. 3-1⁽²⁵⁾に示すような共焦点顕微鏡(LSM700、Carl Zeiss 製)による観察システムを用いた。予備実験と同様に 2 μ L のエマルションを 110 μ m のスぺーサーを介して 2 枚のガラス板で挟み込んだものを観察試料とした。乾燥観察はステージ上恒温チャンバー内で 30 $^{\circ}$ C、相対湿度(RH) 60 %の条件で行った。また、乾燥速度をより遅くさせるために、チャンバー内に送る空気を水にいったん通し、RH 80 %の環境で同様の乾燥観察を行った。RH 60 %条件では 10 分間隔で観察し、RH 80 %条件では 30 分間隔で観察を行った。流動パラフィン油は、これらの実験条件下では不揮発性であるので、乾燥によって減少するのは水のみである。乾燥過程での水相と油滴の経時変化を直接観察するため発光スペクトルの波長範囲が出来るだけ離れた蛍光色素の組合せを選定した。蛍光画像は、ペリレンについては 405 nm、フルオレセインについては 488 nm の励起レーザー光による蛍光から得た。488 nm より短い波長の発光をペリレン由来、530 nm より長い波長での発光をフルオレセイン由来として、2つの色素からの蛍光を分けて検出した。サンプルの観察には 2つの異なる対物レンズを使用した。エマルション液滴全体を観察するには Plan Apo 5x/0.16 (Carl Zeiss) をエマルション内の油滴を観るためには Plan Apo 20x/0.8 DIC (Carl Zeiss) を用い

た。前者のレンズの開口数は 0.16 であり、分解能は約 $2\ \mu\text{m}$ と求められる。得られる画像の解像度は、1 ピクセル当たり $2.5\ \mu\text{m}$ として撮影を行った。エマルション滴の初期面積は $15\ \text{mm}^2$ 程度であり、乾燥終了時は $5\ \text{mm}^2$ 程度あることから、レンズおよび画像解像度による誤差は無視できる範囲と言える。同様に油滴形状の観察に用いたレンズの開口数は 0.8 であり、分解能は約 $300\ \text{nm}$ と見積もられる。画像解像度は 1 ピクセル当たり約 $600\ \text{nm}$ として撮影した。油滴の初期半径は約 $50\ \mu\text{m}$ であり、やはりレンズおよび画像解像度の誤差は小さいと考える。画像解像度、分解能共に光の回折限界を考慮しても、油滴サイズよりは十分に小さく、画像からの計測誤差は十分に小さいと言える。ペリレン由来の発光領域を油相とし、フルオレセイン由来の発光領域を水相として、得られた油相画像と水相画像を合成してエマルション滴の全体画像とした。画像解析ソフト ImageJ (NIH) を用いて、この全体画像の面積を測定し、面積の減少量から乾燥速度を算出した。

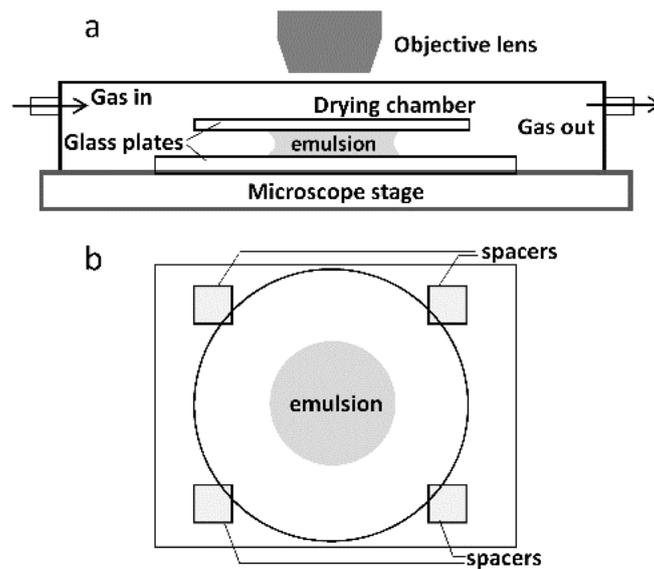


Fig. 3-1 Schematic illustrations of the experimental apparatus showing a (a) side view and (b) top view ⁽²⁵⁾.

3. 2. 4. エマルション安定性評価

予備実験で得られた試料について遠心沈降試験機（LUMIFUGE、LUM 製）を用いてエマルションの乳化安定性を評価した。エマルション試料を回転数 4000 rpm で 4 時間遠心にかけて、その間のエマルションの透過率変化を測定した。エマルションは白濁した状態であるが、油滴が合一すると上部に透明層が形成されるため全体の透過率は低下する。そこで透過率をエマルションバルク安定性の指標とした。

3. 2. 5. 活性剤水溶液の後退接触角

連続相である活性剤水溶液のガラス板に対するピンングのしやすさを評価するために後退接触角を測定した。接触角は接触角計（DMs-501、協和界面科学）

を用いて測定した。活性剤水溶液をガラス板に着滴後、5 秒静置後、吸引しながら液滴画像を撮影した。接触点が後退する直前の画像を後退接触角とした。ガラス板は市販のカバーガラス（松浪硝子製）をそのまま事前処理を施すことなく用いた。

3.2.6. 動的表面張力測定

表面拡張時における活性剤水溶液の表面張力を動的表面張力計（SITA t60、英弘精機）にて測定した。測定は室温環境下にて気泡周波数 0.01 – 10 Hz の範囲で行った。

3.3. 結果

3.3.1 予備実験

活性剤の EO 付加モル数およびアルキル鎖長によるエマルション乾燥における違いを Fig. 3-2、 Fig. 3-3 に示す。乾燥中のエマルションの共通の変化として乾燥初期に液滴の一部が凹んでいく現象が観察された。また、エマルションの一部の透明化、乾燥終盤における凹み形状からの回復という点から Table 3-2 のように 3 タイプに分類された。Type 1 は液滴内に透明相が形成され、凹形状から回復する。Type 2 は乾燥終盤でも透明相がほとんど形成されず、凹形状から回復しない。Type 3 は透明相は形成されるが、凹形状から回復はしないという

分類である。エマルションの透明化は油滴の合一によるものと考えられるため合一相の形成として分類分けした。Fig. 3-4 にエマルションバルクの遠心条件下での合一度の変化を示す。HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)値が小さい、つまり、親水性が低い C12EO15 は、HLB 値が大きく親水性の高い C12EO30 や C18EO25 と比べて遠心場での乳化安定性が低かった。Fig. 3-5 に活性剤水溶液の後退接触角を示す。水と比べて活性剤水溶液の後退接触角は小さく、EO 付加モル数が増えるにつれて小さくなった。活性剤の HLB 値による乾燥への影響を検討するために、出来るだけ構造が類似していながら、乳化粒子の合一に対する安定性が異なる組合せが望ましい。また、Type 3 では油滴が合一してもエマルション液滴は凹形状から回復しないということは、合一油相はエマルション液滴内に閉じ込められたままであり、その表面は活性剤水溶液に覆われていると考えられる。それに対して、Type 1 では、合一油相はエマルション滴表面を覆っていると考えられる。エマルションの乾燥という点からは、油相がエマルションから分離する方が、より顕著な影響を与えると推測される。そのため、EO 付加モル数の違いで、Type 1 と Type 2 に結果が分かれる C12EO_m の中から C12EO15 と C12EO30 を活性剤として選定した。

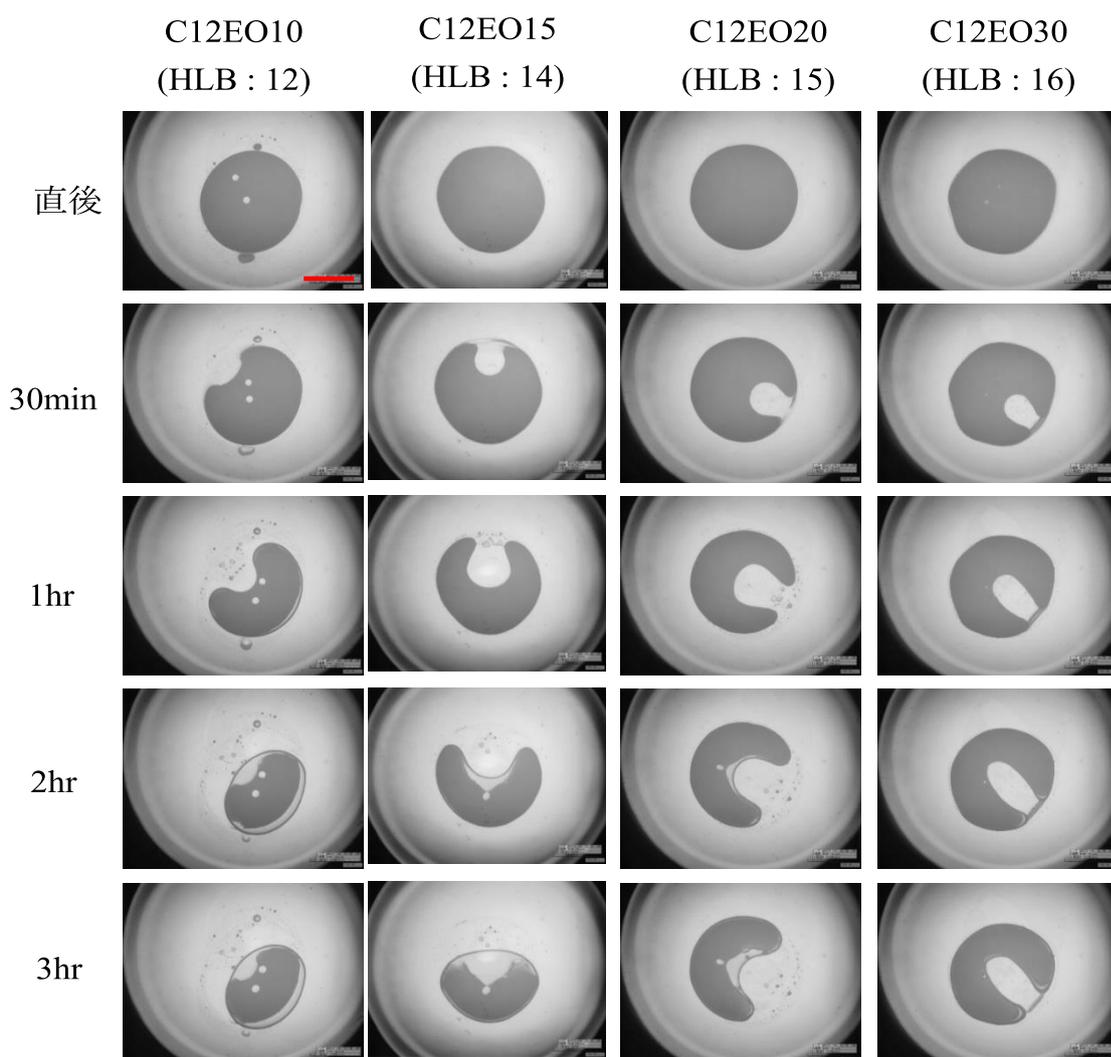


Fig. 3-2 Photographs of drying emulsion solutions depending on EO addition number during drying. Scale bar is 2 mm.

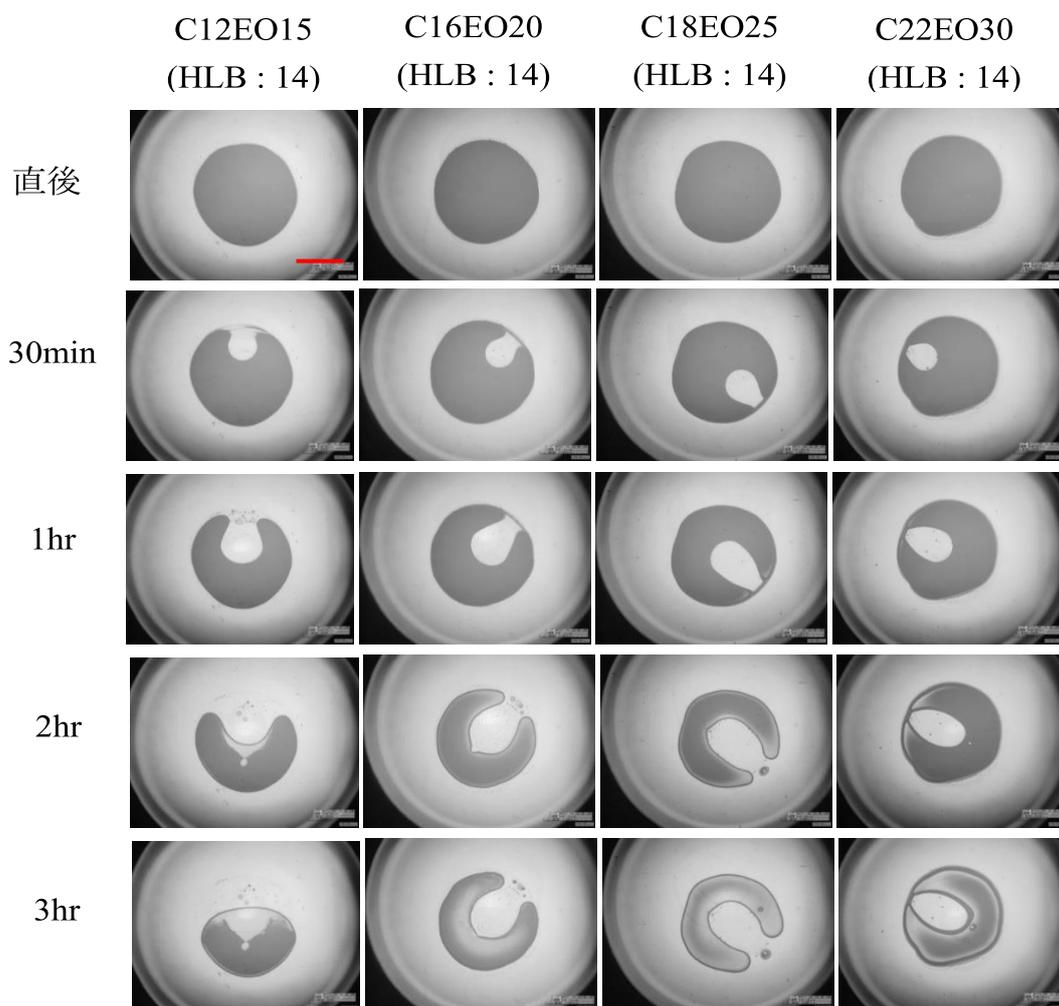


Fig. 3-3 Photographs of emulsion solutions depending on Alkyl chain length during drying. Scale bar is 2 mm.

Table 3-2 Summary of drying types observed in the pretest.

		E O付加モル数 (m)					
		10	15	20	25	30	40
アルキル鎖長(n)	C12	type 1	type 1	type 1	-	type 2	-
	C16	-	-	type 3	-	-	-
	C18	-	type 1	-	type 3	-	type 3
	C22	-	-	type 3	-	type 3	-

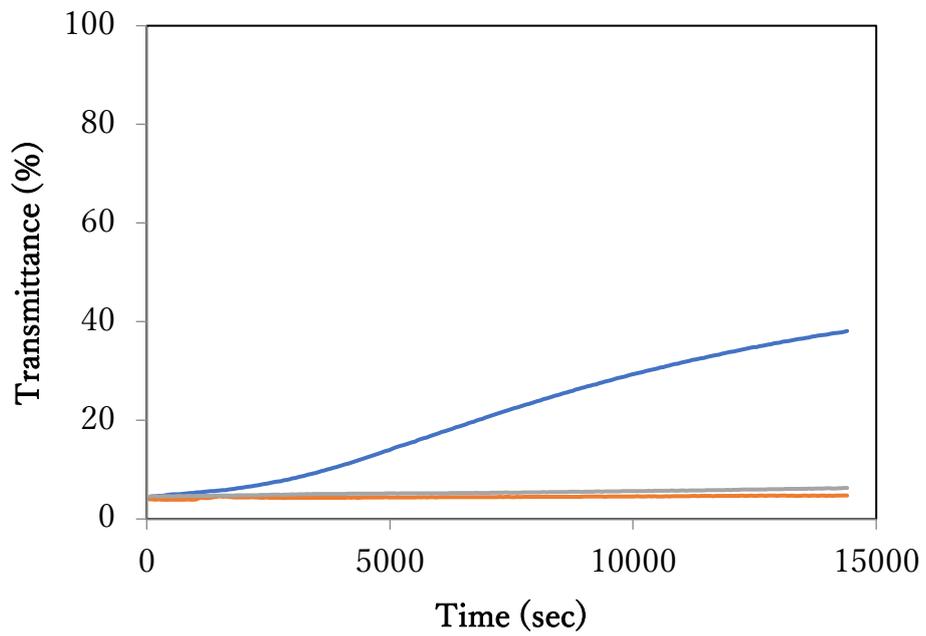


Fig. 3-4 Time lapses of transmittance of emulsions during centrifugation. Blue, red and gray lines show emulsions prepared by C12EO15, C12EO30 or C18EO25, respectively.

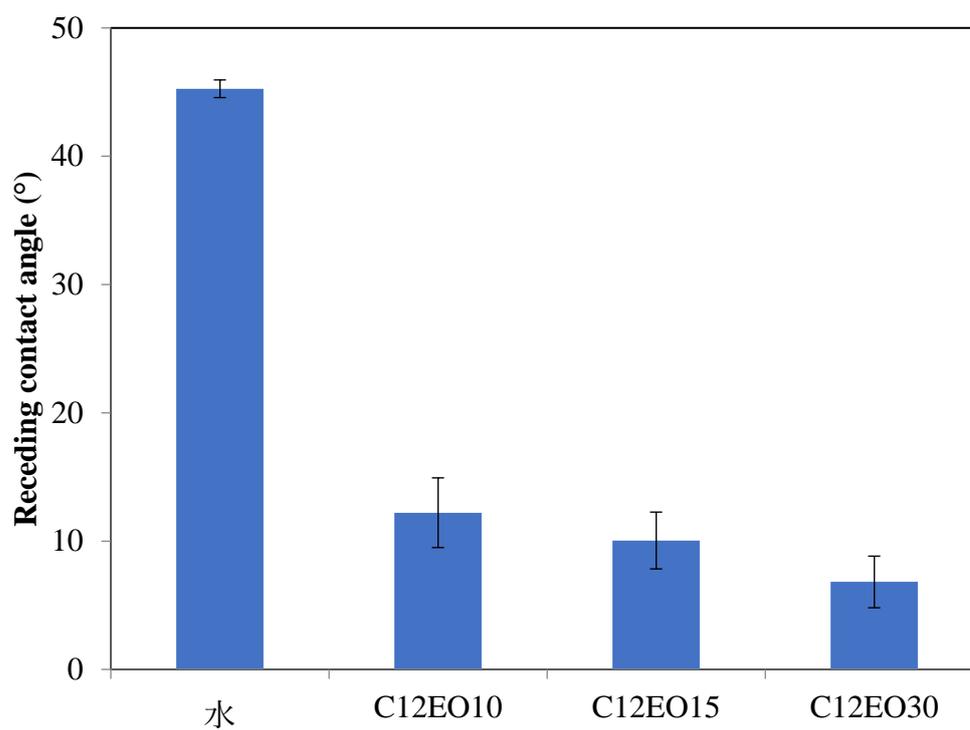


Fig. 3-5 Summary of the receding contact angles of pure water and surfactant aqueous solutions.

3.3.2. 本実験

エマルション試料の乾燥観察画像を Fig. 3-6⁽²⁵⁾, Fig. 3-7⁽²⁵⁾に示す。ここで水相は緑色、油相は青色として表す。乾燥初期では、油滴は水相中に分散しており(Fig. 3-6a および Fig. 3-7a)、その後、時間の経過とともに水は乾燥のために減少し試料はほぼ均一に収縮していった(Fig. 3-6b⁽²⁵⁾および Fig. 3-7b⁽²⁵⁾)。さらに乾燥が進むと、C12EO15 では Fig. 3-6c~e⁽²⁵⁾に、C12EO30 では Fig. 3-7c~e⁽²⁵⁾に示すように、両方の試料はある時点で凹むように変形した。この乾燥による屈曲は、界面活性剤の水溶液の場合にも観察されておりエマルション試料に特有の現象ではない。C12EO15 試料の乾燥では、いくつかの油滴が合一し、乾燥試料の周辺付近により大きな油ドメインを形成した(Fig. 3-6e⁽²⁵⁾)。一方で、C12EO30 試料の乾燥では、油滴の合一は起きなかった(Fig. 3-7d および 3-7e⁽²⁵⁾)。さらに蒸発させ水の大部分を蒸発させると、試料周囲付近の油滴の大部分は合一し、それらが液体-空気界面付近に連続した液膜を形成した(Fig. 3-6f および 3-7f⁽²⁵⁾)。どちらの場合も、多くの油滴が合一した後、連続油相が凹んでいた部分を満たし、サンプル全体の形状が円形に回復した(Fig. 3-6f および 3-7f⁽²⁵⁾)。

Fig. 3-6⁽²⁵⁾および Fig. 3-7⁽²⁵⁾のような画像を用いて乾燥サンプルの面積を測定し、その時間変化を Fig. 3-8a⁽²⁵⁾に示す。2つの試料の面積はほぼ直線的に減少し、非常に類似した勾配となっている。この傾向は、同じ試料を RH 80%の

より高湿度環境で乾燥させた場合にも観測されており、同程度に乾燥が遅くなっていた。Fig. 3-8a⁽²⁵⁾の面積の減少率から水の乾燥速度を算出し、Fig. 3-8b⁽²⁵⁾にまとめた。この結果から、どの試料の乾燥でも明確に定率乾燥期と減率乾燥期が存在することが確認された。乾燥中の液-空気界面近傍の油滴の拡大像をFig. 3-9⁽²⁵⁾及びFig. 3-10⁽²⁵⁾に示す。液滴は乾燥初期には球形(Fig. 3-a⁽²⁵⁾および3-10a⁽²⁵⁾)であるが、乾燥によって密になり変形を始めた(Fig. 3-9b⁽²⁵⁾および3-10b⁽²⁵⁾)。油滴が変形しだすと、乾燥試料の屈曲が起きた。C12EO15 試料の場合、油滴の合一により液-空気界面に油膜が形成された(Fig. 3-9c⁽²⁵⁾および3-9d⁽²⁵⁾)。しかしながら、C12EO30 試料中には液-空気界面の屈曲が生じても油膜の形成は観察されなかった(Fig. 3-10c, 3-10d⁽²⁵⁾)。さらに乾燥が進むと、どちらの試料でも油滴の合一が生じた (Fig. 3-9e⁽²⁵⁾、3-10e⁽²⁵⁾)。内部の油滴は合一油相が十分大きくなった後でさえ、歪んだままであった(Fig. 3-9e⁽²⁵⁾、3-10e⁽²⁵⁾)ことから、油滴の合一後にも残留応力が存在することを示している。また、Fig. 3-9f⁽²⁵⁾および3-10f⁽²⁵⁾に示すような凸状の液-空気界面周辺の油滴を観察したところ薄い油層が形成され、油滴が歪んでいることが確認された。

乾燥試料の周囲近傍の油滴の曲率半径 r_{curv} を測定し、油滴の変形を定量的に評価した。Fig. 3-11(a)⁽²⁵⁾の挿入図は、歪んだ油滴の曲率半径の例である。油滴の曲率半径は乾燥初期には一定であり、その後徐々に減少していった(Fig. 3-11a

(²⁵)。これは、油滴が乾燥のために歪んだことを示している。今回の乾燥過程の観察では、油相と水相はそれぞれの異なる蛍光色によって区別することが可能である。そのため油相の体積分率 f_{oil} は試料の全面積に対する油相面積の比率として求めることが出来る。 f_{oil} は水分が蒸発するにつれて単調に増大し、最終的には 1 に達することが確認された。油滴の合一度の指標として全油相面積に対する合一した油滴面積の比を求めた。エマルションバルク中の油滴面積より大きい油滴を合一油相として、合一した油の総面積 S_{coal} を画像より求めた。合一度 S_{coal}/S_{oil} の時間変化を Fig. 3-11c (²⁵) に示す。合一度は乾燥開始からある時点までほぼ一定であったが、その後急速に増加した。Fig. 3-12 (²⁵) と Fig. 3-13 (²⁵) は、両方の試料の乾燥速度と合一度の関係を示している。C12EO15 の合一度の上昇は、乾燥速度の低下に明らかに対応している (Fig. 3-12a および b (²⁵))。一方で、Fig. 3-13a (²⁵) および b (²⁵) に示されるように、C12EO30 試料の場合、これらはそれほど相関していない。分散した油滴の曲率半径と乾燥速度の関係を Fig. 3-14 (²⁵) に表した。乾燥速度は、大きな曲率半径では一定で、分散液滴が歪むにつれて減少していた。また、Fig. 3-15 (²⁵) に示すように油滴の曲率半径と油相分率の間には明確な相関が確認された。乾燥が進むにつれ油滴が変形していくことから活性剤水溶液の動的表面張力の測定を行った結果を Fig. 3-16 に示す。気泡周波数 0.01 Hz での表面張力を基準として各気泡周波数での表面張力差は気泡拡

張速度が速くなるほど大きくなった。またその差は EO 付加モル数が小さいほど大きかった。

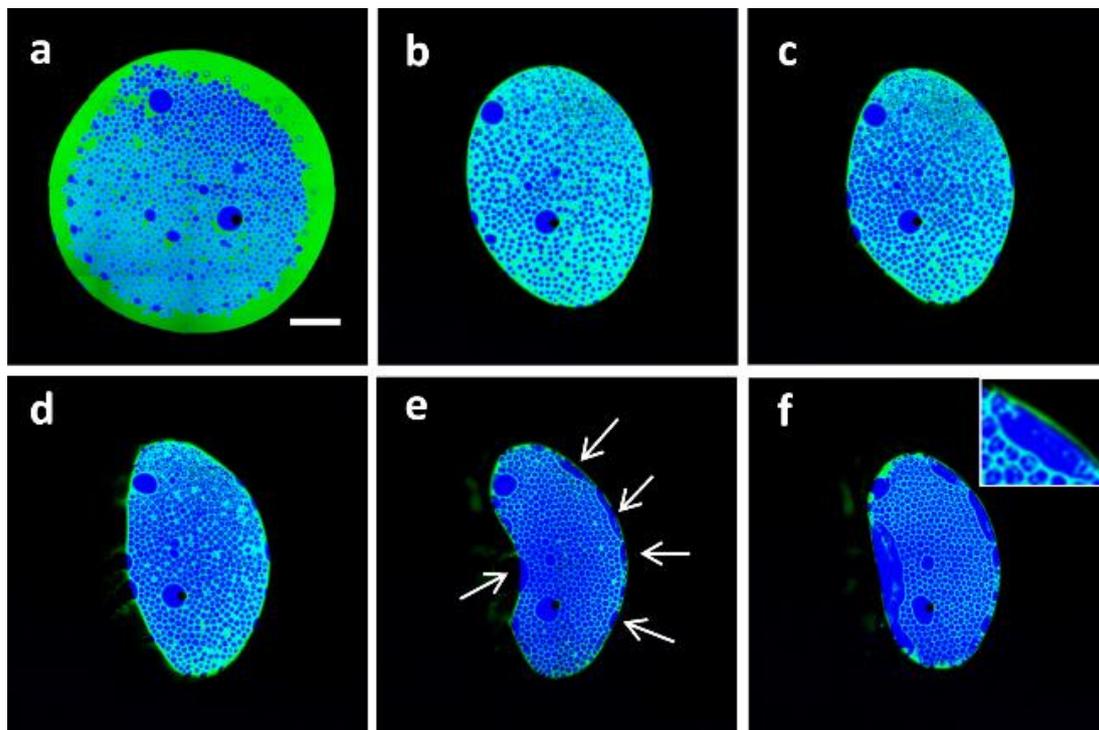


Fig. 3-6 Photographic images of drying sample, made using the C12EO15. These images were recorded after (a) 2, (b) 70, (c) 80, (d) 90, (e) 100 and (f) 110 min drying at 60% RH. The scale bar in (a) is 1 mm. The white arrows in (e) indicate the formation of larger oil domains near the interface. The inset in (f) shows an enlarged image of a part of (f) (25).

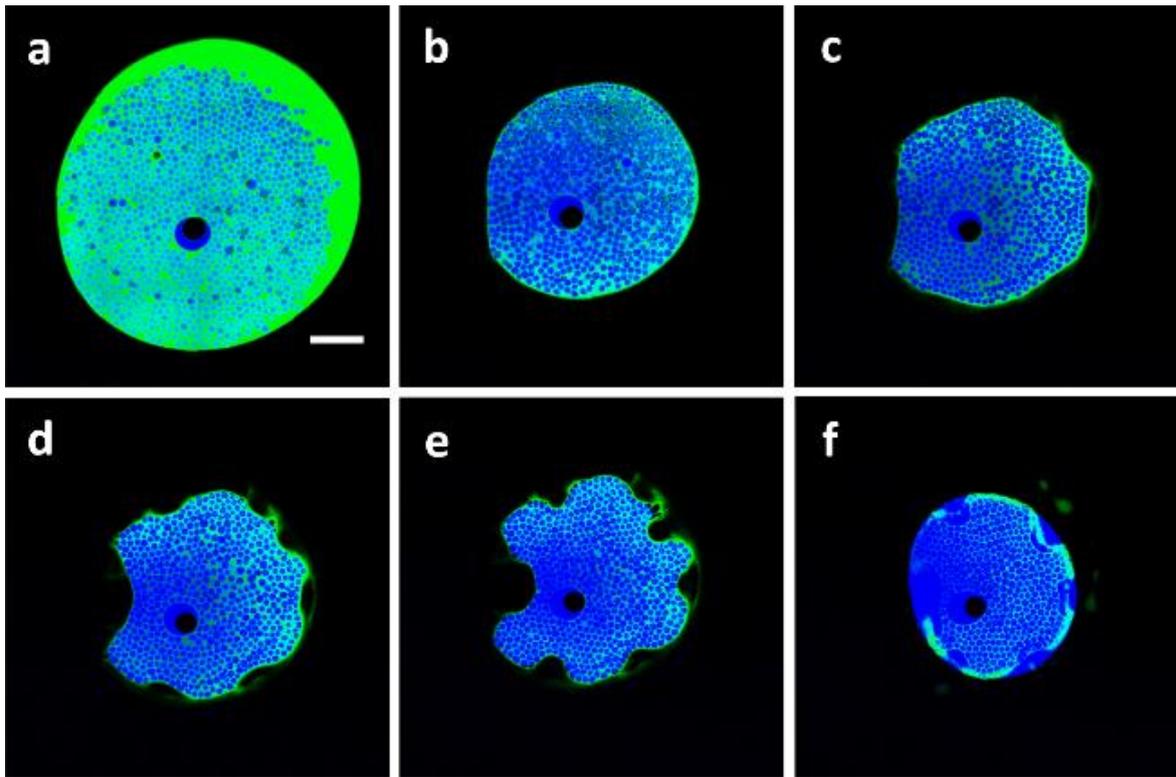


Fig. 3-7 Photographic images of drying sample, made using the C12EO30. These images were recorded after (a) 4, (b) 79, (c) 87, (d) 93, (e) 99 and (f) 121 min drying at 60% RH. The scale bar in (a) is 1 mm ⁽²⁵⁾.

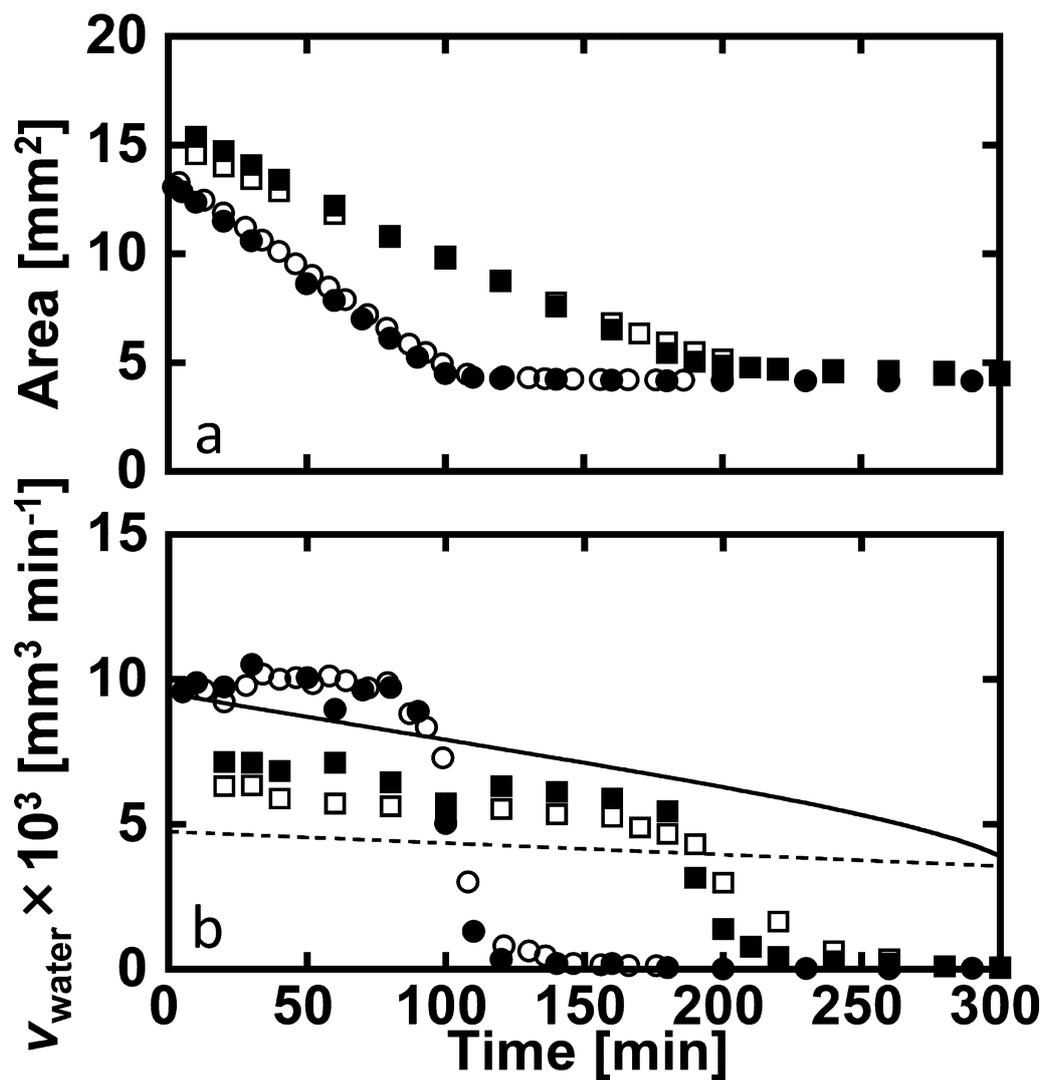


Fig. 3-8 Variations in the (a) areas of drying samples and (b) drying rates v_{water} over time. Solid and open symbols indicate the C12EO15 and C12EO30 samples, while circles and squares represent data acquired at 60% humidity and during slow drying at 80% humidity. Theoretical calculation using eqs. 3-4 are shown in (b) for 60% humidity (the solid line) and for 80% humidity (the dashed line), respectively ⁽²⁵⁾.

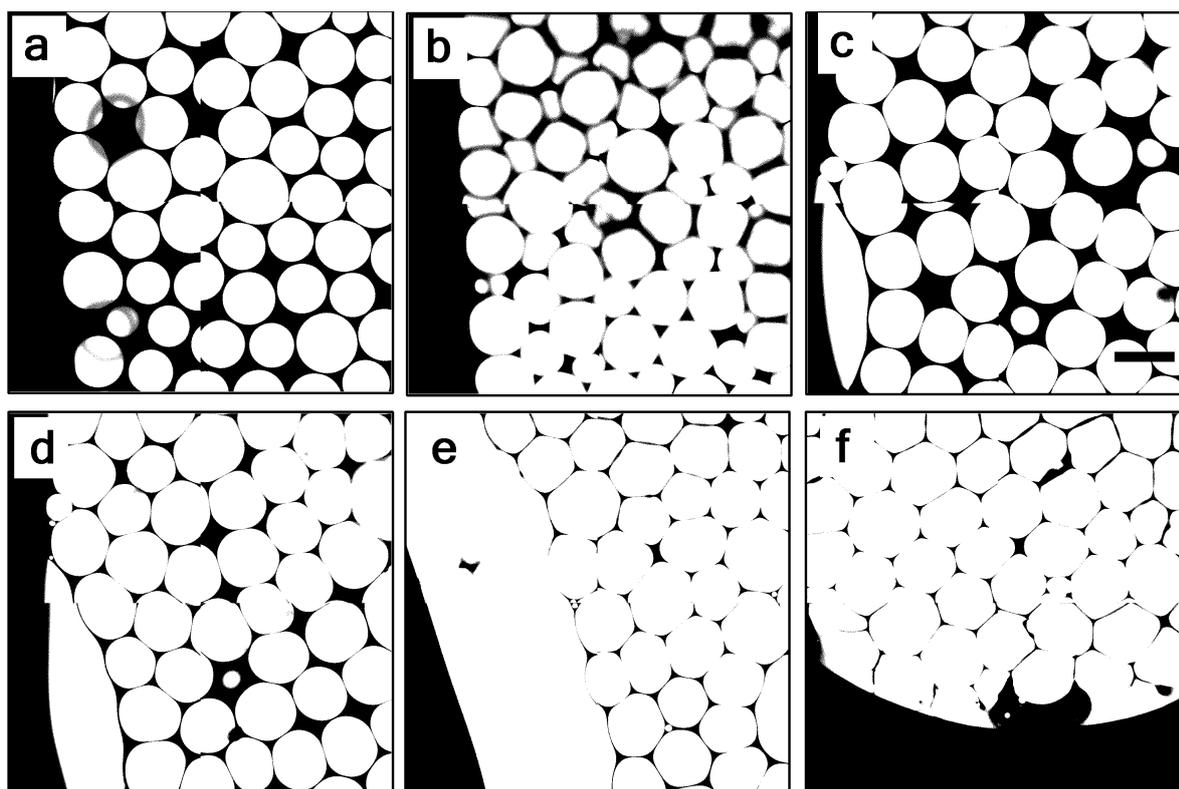


Fig. 3-9 Confocal microscopy images of dispersed oil droplets during drying. These images were recorded at (a) 9, (b) 73, (c) 83, (d) 93 and (e) 103 min for a C12EO15 sample. (f) represents an image of the same sample but at different position with a convex interface recorded at 107 min after drying. The scale bar in (c) indicates 100 μm (25).

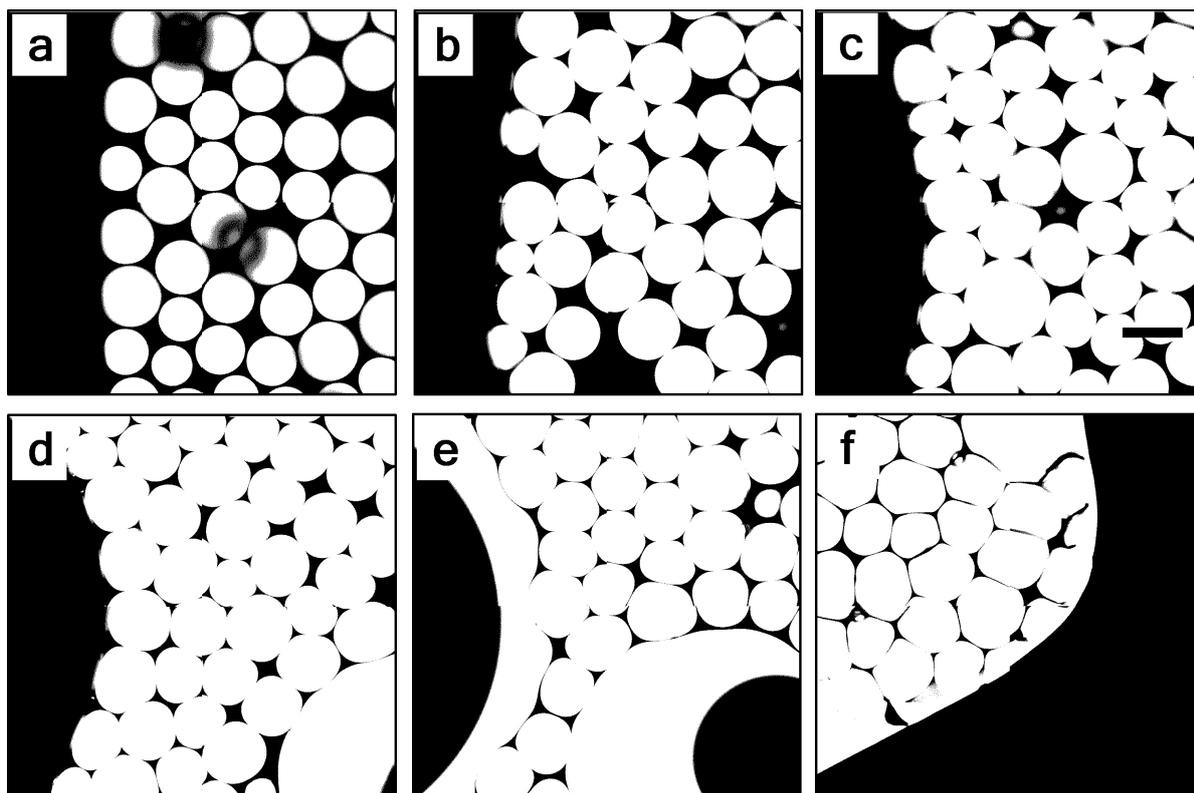


Fig. 3-10 Confocal microscopy images of dispersed oil droplets during drying. These images were recorded at (a) 10, (b) 85, (c) 91, (d) 96 and (e) 104 min for a C12EO30 sample. (f) represents an image of the same sample but at different position with a convex interface recorded at 106 min after drying. The scale bar in (c) indicates 100 μm ⁽²⁵⁾.

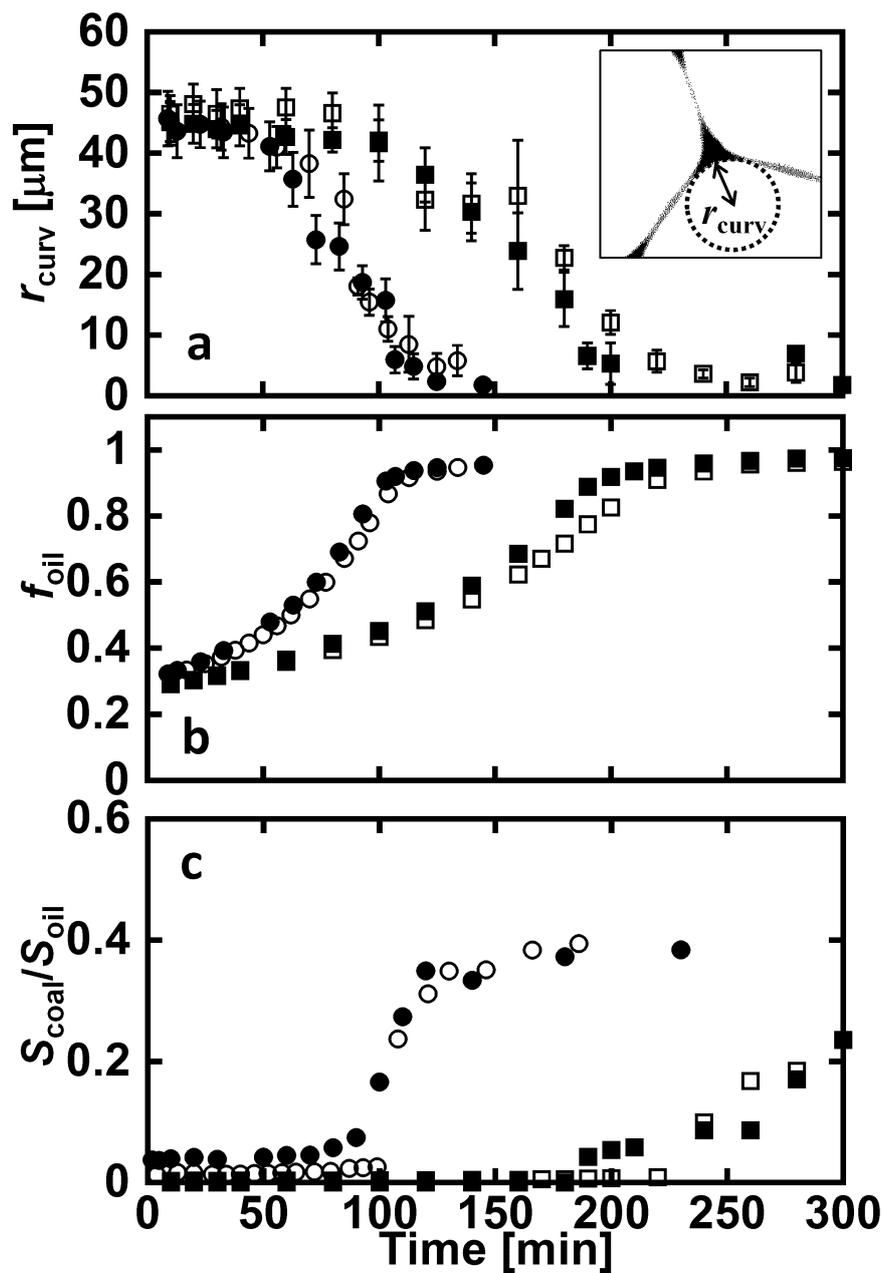


Fig. 3-11 Variations over time in (a) oil droplet radius of curvature, r_{curv} , values, (b) the volume fraction of oil, f_{oil} , and (c) the ratio of coalesced oil droplets, $S_{\text{coal}}/S_{\text{oil}}$. Solid and open symbols indicate data from samples containing C12EO15 and C12EO30 samples, respectively, while circles and squares represent drying conducted at 60% RH and slower drying in a more humid environment. The inset in (a) shows definition of r_{curv} at a Plateau border ⁽²⁵⁾.

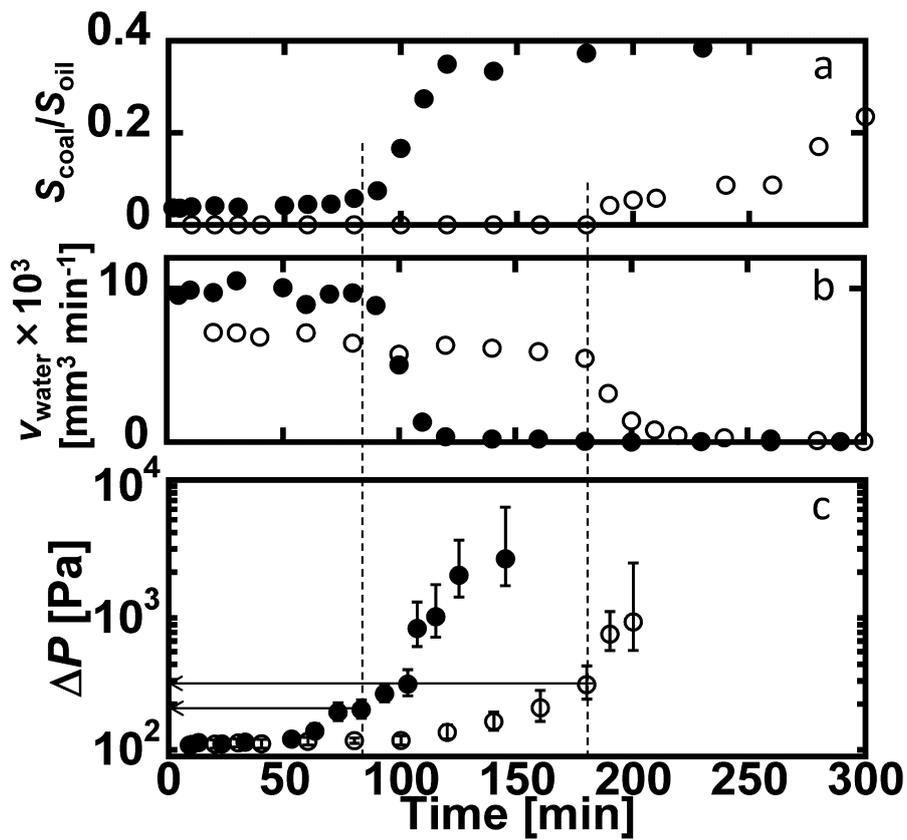


Fig. 3-12 Variations in the (a) oil coalescence ratio ($S_{\text{coal}}/S_{\text{oil}}$), (b) drying rate (v_{water}) and (c) internal pressure of oil droplets (ΔP) over time for the C12EO15 sample. Solid and open circles indicate data obtained during standard drying at 60% RH and slower drying at a higher RH, respectively. Dashed lines in (c) represent the onset of droplet coalescence and the corresponding internal pressure values are indicated by arrows: 1.8×10^2 Pa for standard drying and 2.8×10^2 Pa for slow drying⁽²⁵⁾.

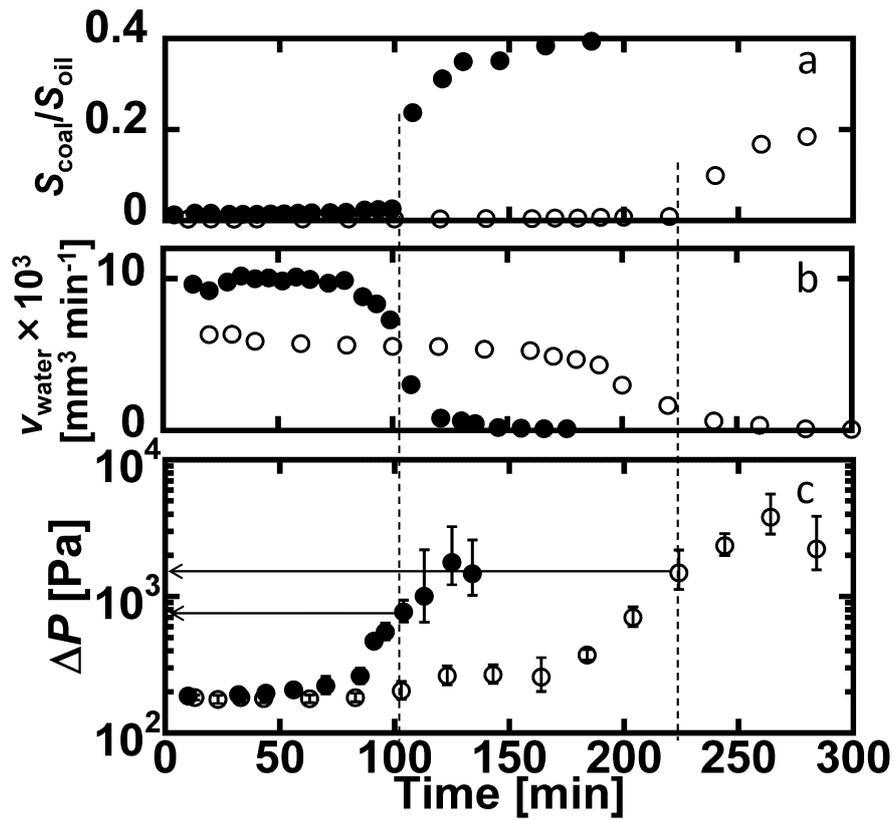


Fig. 3-13 Variations in the (a) oil coalescence ratio ($S_{\text{coal}}/S_{\text{oil}}$), (b) drying rate (v_{water}) and (c) internal pressure of oil droplets (ΔP) over time for the C12EO30 sample. Solid and open circles indicate data obtained during standard drying at 60% RH and slower drying at a higher RH, respectively. Dashed lines in (c) represent the onset of droplet coalescence and the corresponding internal pressure values are indicated by arrows: 7.7×10^2 Pa for standard drying and 1.4×10^3 Pa for slow drying⁽²⁵⁾.

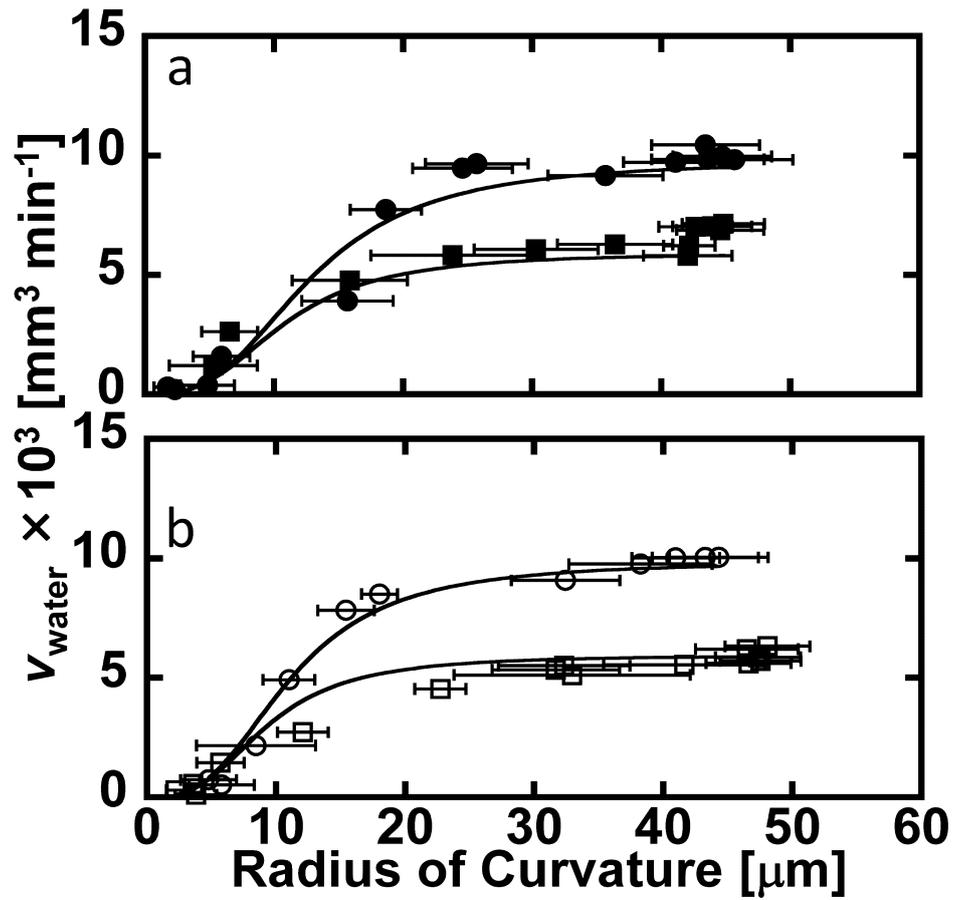


Fig. 3-14 Variations in the drying rates with the radius of curvature, r_{curv} , for (a) the C12EO15 and (b) the C12EO30 samples. Circles and squares indicate data obtained from standard drying at 60% RH and slower drying at a higher RH, respectively. The solid lines represent simulation results using eq. 3-8 ; see the main text for details ⁽²⁵⁾.

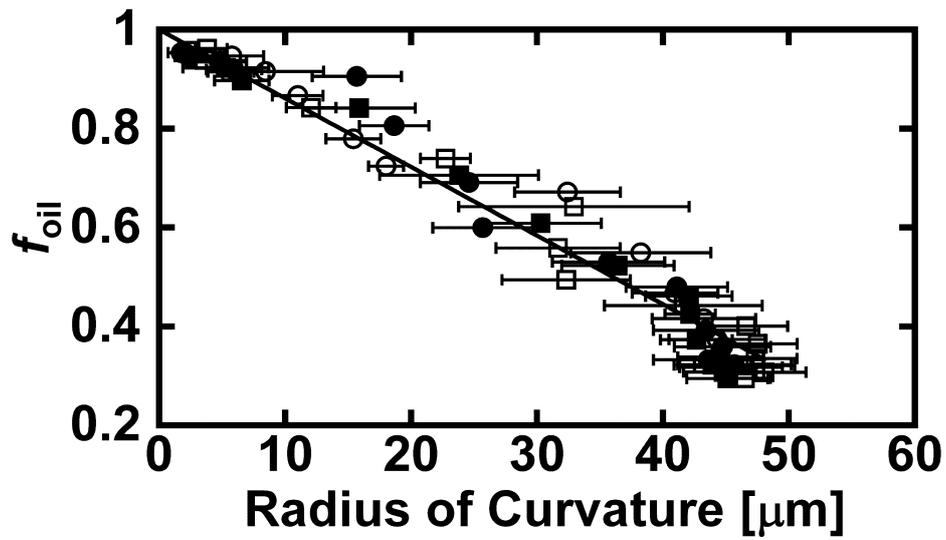


Fig. 3-15 f_{oil} values of drying samples as functions of the radius of curvature, r_{curv} , including all data from Fig. 7a and b. The symbols have the same meanings as in Fig. 7, while the solid line represents the best linear fit to all data, giving the equation $f_{oil} = 1 - 1.4 \times 10^{-2} r_{curv}$, with r_{curv} in μm ⁽²⁵⁾.

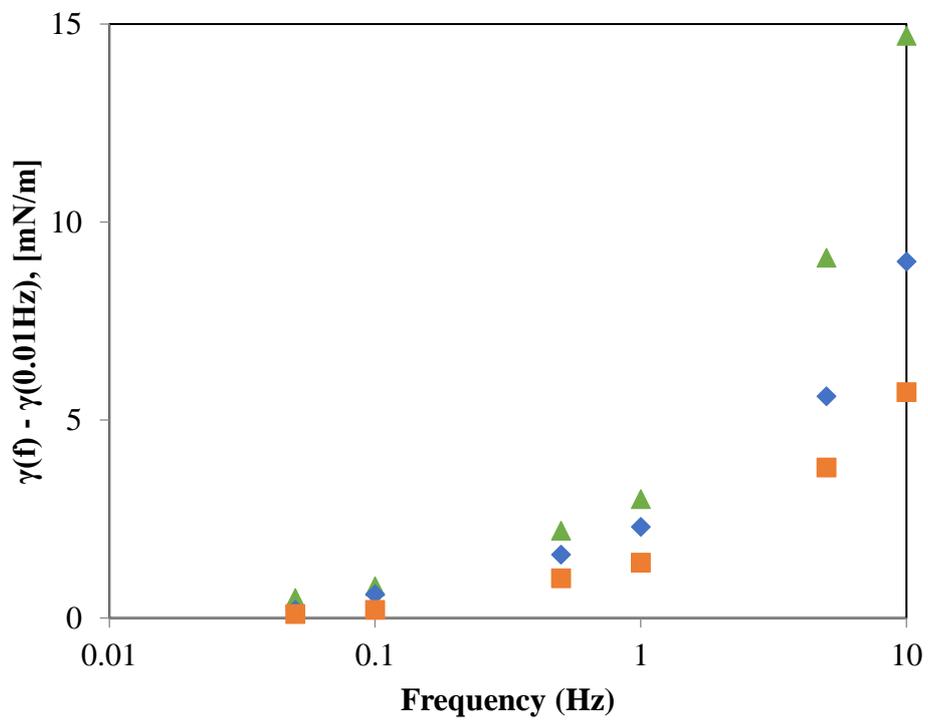


Fig. 3-16 Difference between dynamic surface tension measured at 0.01 Hz and each bubble frequency. Green, blue and orange symbols represent C12EO10, C12EO15 and C12EO30, respectively.

3.4. 考察

3.4.1. 定率乾燥期

Fig. 3-8(b) ⁽²⁵⁾で示した通り、乾燥初期には乾燥速度は一定であることから、水蒸気の拡散がこの期間の律速段階であると考えられる。水蒸気の輸送が拡散支配である場合、円柱座標系での水蒸気のマスバランスは以下のように表される (Fig. 3-17)。

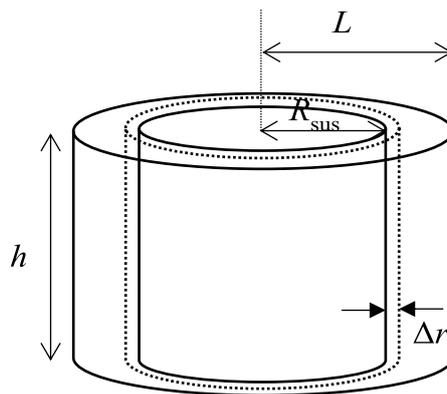


Fig. 3-17 Schematic illustration of vapor diffusion in cylindrical model. Water vapor diffuses from surface of cylinder to outside of the cylinder. In outside of cylinder with a radius of L , water vapor concentration is assumed to be constant.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (3-1)$$

ここで、 C は水蒸気の濃度であり、 D は拡散定数である。定常状態では、式(3-1)は次のような解析型として解くことができる。

$$C = C_s + \frac{C_s - C_0}{\ln\left(\frac{R_{sus}}{L}\right)} \ln\left(\frac{r}{R_{sus}}\right). \quad (3-2)$$

ここで、 C_s および C_0 は、それぞれ乾燥界面および周囲大気における水蒸気の濃度であり、 R_{sus} は乾燥試料の半径、 L はカバーガラスの半径である。本研究では、式(3-2)を導出するための境界条件として、 $C(R_{sus}) = C_s$ および $C(L) = C_0$ とした。水の輸送が実際に拡散律速であるなら、液/気界面での蒸発フラックス J_{evap} は、 $r = R_{sus}$ での界面における拡散流束に等しくなる。

$$J_{evap} = -D \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R_{sus}} \quad (3-3)$$

したがって、これらの試料の乾燥速度(v_{diff})は水蒸気の拡散によって支配される。これは $v_{diff} = 2\pi R_{sus} h J_{evap}$ として計算することができる (h は Fig.3-1 におけるスぺーサ高さ)。式(3-2)を式(3-3)に代入することにより、全乾燥速度 v は $2\pi Dh(C_s - C_0)/\ln(L/R_{sus})$ として求められる。乾燥が進むにつれて減少していく R_{sus} は水の物質収支から式(3-4)のように表される。

$$\frac{dR_{sus}}{dt} = -\frac{D}{\rho R_{sus}} \frac{C_s - C_0}{\ln\left(\frac{L}{R_{sus}}\right)} \quad (3-4)$$

ρ は水の密度である。上記の等式を用いて乾燥速度の時間変化をシミュレートした結果を Fig. 3-8(b) ⁽²⁵⁾ に実線と破線で示した。計算条件として、乾燥液の最初の半径を $R_{sus} = 2.5 \times 10^{-3}$ m、水蒸気の拡散係数を $D = 2.4 \times 10^{-5}$ m² s⁻¹ ⁽²⁶⁾、水の密度を $\rho = 1.0 \times 10^3$ kg m⁻³ ⁽²⁶⁾、 $h = 110 \times 10^{-6}$ m、30 °Cでの飽和水蒸気濃度として

$C_s = 1.7 \text{ mol m}^{-3}$ ⁽²⁶⁾、カバーガラスの半径を $L = 9 \times 10^{-3} \text{ m}$ とした。RH は、標準状態では 60 %、加湿環境では 80 %であった。

このシミュレーション結果は、フィッティングパラメータも使用していないにもかかわらず、定率乾燥期の実験データと凡その一致を示した(Fig. 3-8)。しかしながら、シミュレーションにおける乾燥速度は単調な減少を示したが、実験結果では乾燥の初期段階においてほぼ一定の乾燥速度を示していた。今回のシミュレーションモデルでは水/空気界面からトップカバーガラスの端部への水蒸気の拡散長は水体积の減少により増加する。したがって、本モデルでは乾燥速度はほぼ一定の減少を示すことになる。しかし、実験データからは、乾燥の初期段階において一定の水蒸気拡散長が示唆される。そこで、乾燥中のガラス板近傍を注意深く観察したところ Fig. 3-18⁽²⁵⁾に示すように、乾燥した接触領域からのフルオレセイン由来の弱い蛍光を見出した。弱い発光が検出された領域は、乾燥サンプルの初期接触領域に相当する。実験に使用した界面活性剤は、高 HLB 値を示す親水性であり、主に水相に溶解することから、残渣の主成分は界面活性剤である推測される。従って、界面活性剤が水の蒸発後にガラス板上に残ったと考える。また、親水性であるため、残渣には多少の水分が含まれることが予想される。これが二つの平行平板間の水蒸気の分布に影響すると考えた。コロイド懸濁液を平行プレート間で乾燥させた系で同様の一定乾燥速度

が報告されており、初期のメニスカスでの粒子の堆積と、形成される上下の微粒子膜間の水蒸気の飽和によって一定乾燥速度が説明されている⁽¹⁵⁾。本実験結果も同様の減少と推測する。初期接触領域内にて界面活性剤リッチ残留物が堆積することで、初期接触領域内は飽和水蒸気圧で満たされる。したがって、水蒸気に対する拡散距離は実用上一定であり、対応する乾燥速度は、Fig. 3-8⁽²⁵⁾に見られるようにほぼ一定となる。

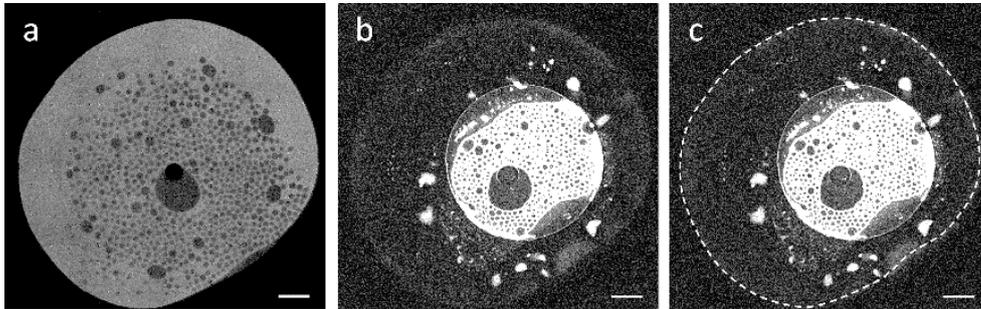


Fig. 3-18 Fluorescent images of a drying sample with the C12EO30. Emission from fluorescein in water phase was detected. (a) 1 min and (b) 88 min after drying. (c) is the same image as (b) but the initial contact line in (a) is superimposed as the dashed line. We note that contrast and brightness of (b) and (c) are changed to emphasize weak emission. Scale bars are 0.5 mm. See the main text for more detailed discussion ⁽²⁵⁾.

3.4.2. 減率乾燥領域

定率乾燥期の後、Fig. 3-8b⁽²⁵⁾に示すように、乾燥速度の減少が観察された。分散油滴は、乾燥が進行するにつれて次第に歪むことが確認された(Fig. 3-9⁽²⁵⁾および3-10⁽²⁵⁾)。同時に、Fig. 3-6⁽²⁵⁾および3-7⁽²⁵⁾のように、乾燥試料全体の屈曲も観察された。最近の研究から水蒸気の乾燥速度が液架橋や空孔のクラスタ化によって変化し得ることが明らかになっている^{(27),(28)}。しかし、これらの現象は部分的に飽和した多孔質媒体での観測されたものであり、本研究の試料は水で満たされているため当てはまらない。対照的に、Keitaらは、水/空気の自由界面の形状変化が水蒸気の拡散輸送の減少に寄与することを明らかにしている⁽²⁹⁾。この効果を確認するために、油滴のない界面活性剤の水溶液を用いて乾燥実験を行った。乾燥試料の屈曲は起きても乾燥速度の急激な減少は確認されなかった。このことは、乾燥界面の形状変化が乾燥速度の低下にほとんど寄与していないことを示唆している。

この屈曲は、サンプルを乾燥させることの興味深い特徴である。純水の乾燥では乾燥中の溶液は屈曲しないが、界面活性剤を含む水溶液では、油滴が分散していなくてもある程度乾燥が進行すると溶液の屈曲が観測された。つまり、水の乾燥と乾燥試料の周辺付近での界面活性剤の濃縮が屈曲の原因となりうると考えられる。我々が使用した界面活性剤は揮発性ではなく、乾燥中に水相中で

濃縮される。このため、溶液中の粘度および弾性は増加する。これらの増加により、接触線はある点で固定される。ピンング後も水は蒸発し続け、試料の総体積は減少し、ピンングされた試料は屈曲し始めた。Fig. 3-7⁽²⁵⁾のように、乾燥試料表面に複数の屈曲部形成も観察されたが、乾燥サンプルの屈曲位置の数は実験によって変化した。屈曲界面の形態は、乾燥界面の不安定性に関係していると推測する。

油滴の合一は、Fig. 3-7f⁽²⁵⁾に示すように、屈曲した試料(C12EO30)の凹部界面で優先的に起こった。コロイド分散液の乾燥において、屈曲した乾燥界面からの乾燥速度の分布が報告されている。水は、凹部界面からの蒸発と比較して、凸部界面からより速く蒸発する。そのため、凹状界面の周りの水が凸状界面に流れ込むため凹部界面近傍の油滴は凸部近傍のものより圧縮される。これが、Fig. 3-7f⁽²⁵⁾の凹部界面の周りに大きな油ドメインが優先的に形成される原因と考えられる。対照的に、Fig. 3-6eの凸状の乾燥界面付近でも油滴の合一が観察された。この差は、3.4.4節で述べるようにC12EO15試料の分離圧が低いことによって生じる。

Fig. 3-8(b)⁽²⁵⁾では、減率乾燥期について2つの可能性がある。第1は、油層の形成に関する。Fig. 3-6e⁽²⁵⁾およびFig. 3-9c⁽²⁵⁾から分かるように、合一した油滴は、気/液界面で油層を形成する。その結果、水が不揮発性油層によって覆われ

るため、乾燥速度を低下させる。実際、油滴合一の開始は、C12EO15 試料の場合には Fig. 3-12⁽²⁵⁾に示す通り乾燥速度の現象開始と明らかに対応している。したがって、表面での油層の形成が、減率乾燥の重要な要因である可能性がある。しかしながら、Fig. 3-6f⁽²⁵⁾の差し込み図が示すように、合一した油層の表面には薄い水層が存在していた。これは、水路はサンプルの内側から表面上の薄い水層に依然としてつながっており、水が乾燥界面に直接供給されることを示唆している。従って、合一した油層の形成は、減率乾燥期移行開始時における乾燥速度の低下の原因ではないと考えられる。さらに、C12EO30 試料の結果では、合一の開始と減率乾燥期 사이에時間差がある(Fig. 3-13⁽²⁵⁾)。C12EO30 試料の場合には乾燥速度が低下し始めた後に合一が生じており、乾燥速度は乾燥表面に油層が形成される前に減少し始めたことになる。これらの結果は、乾燥速度の低下には別の要因があることを示唆している。もう一つの可能性として乾燥により液滴が歪むことで、液滴間の水の移動経路が狭くなり、その結果、水輸送に対する抵抗が大きくなったことが挙げられる。これに基づいて、乾燥速度を定量的に説明するための数理モデルを考えた。

3.4.3. 乾燥速度の数理モデル

各油滴の直径はガラス板間のギャップに近いので、油滴は乾燥セル内において重なることはなく 1層を保つと想定した。Fig. 3-19⁽²⁵⁾に示す試料の乾燥過程

の概略図のように乾燥初期では油滴は水相中に空間的なゆとりをもって分散しているため球形をしている(Fig. 3-19a⁽²⁵⁾)。しかし、周囲の水が減少していくことで油滴は次第に密に詰まっていき変形していく (Fig. 3-19b⁽²⁵⁾)。さらに乾燥が進むと油滴間の隙間は非常に狭くなっていく (Fig. 3-19c⁽²⁵⁾)。このように油滴が圧縮され密に詰まった状態では、水は油滴間の狭い隙間を流れて流れるしかない。基板と変形した滴によって形成されるこのような薄い流路を泡層での排液理論(Foam drainage theory)では外部流路(external channel)と言われる⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。ポワズイユ理論から曲率半径 r_{curv} の流路を通る線形流速は次のように近似される。

$$u = \frac{kr_{\text{curv}}^2}{\mu} \frac{dP}{dr}, \quad (3-5)$$

ここで、 k は流路の屈曲度に関する定数、 μ は流体の粘度、 dP/dr は流れの駆動力となる圧力勾配を表す。水は、試料の内部から乾燥界面に流れるが、これは、体積補償のために油相の逆向の流れを引き起こす。その結果、水の全体としての流速は以下のようなになる。

$$u_w = (1 - \varepsilon)u, \quad (3-6)$$

ε は水の体積分率である。乾燥界面の流路数 N は、乾燥界面積($\sim 2\pi R_{\text{sus}}h$)と、変形した油滴 1 個当たりの面積($\sim 2R_0h$)との比で与えられる (R_0 は油滴の初期半径)。この流路は油滴が接する上下のガラス板に形成されるので、 N は

$2\pi R_{\text{sus}}/R_0$ と概算出来る。よって曲率半径 r_{curv} の時の外部流路の断面積は $0.43 r_{\text{curv}}^2$ となる。圧縮粒子間の隙間を通る水の流れの駆動力はラプラス圧に等しい。ここで、(i)試料の中心から乾燥界面までの圧力勾配が線形である、かつ(ii)ラプラス圧は基本的に乾燥界面付近の油滴の曲率半径によって決定されると仮定する。その場合、 $dP/dr \sim \gamma/(r_{\text{curv}}R_{\text{sus}})$ と表すことができる (γ は油/水間の界面エネルギー)。したがって、水の体積流速 v_{flow} は u_w 、 N 、 $0.43 r_{\text{curv}}^2$ の積から以下のように求められる。

$$v_{\text{flow}} = \frac{0.86\pi k(1-\varepsilon)\gamma r_{\text{curv}}^3}{\mu R_0}. \quad (3-7)$$

v_{diff} および v_{flow} の逆数が水の輸送に対する抵抗に等しいとすると、全体としての水の乾燥速度 v_{water} は以下のように表される。

$$\frac{1}{v_{\text{water}}} = \frac{1}{v_{\text{diff}}} + \frac{1}{v_{\text{flow}}}. \quad (3-8)$$

式(3-7)を解くために乾燥過程の水の体積分率が必要となる。泡の排液における既往の研究から ε は $0.171(r_{\text{curv}}/L_c)^2$ と近似できる (L_c は詰まった泡の間の流路長)。一方、今回は実験結果から乾燥中の f_{oil} および r_{curv} を直接求めることが出来る。Fig. 3-15⁽²⁵⁾に示すように、 f_{oil} と r_{curv} の間には $\varepsilon = 1.4 \times 10^{-2} r_{\text{curv}}$ という線形関係が得られた。

式(3-8)の v_{diff} 項は初期乾燥速度から求められ、 v_{diff} は標準乾燥条件では $1 \times 10^{-2} \text{ mm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、遅い乾燥条件では $6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ min}^{-1}$ であった。 v_{flow} 項は

$K = 0.86\pi k\gamma/(\mu R_0)$ とすると、式(3-7)は $v_{\text{flow}} = K(1 - 1.4 \times 10^{-2} r_{\text{curv}})r_{\text{curv}}^3$ と表すことができる。このモデルでは、 K は乾燥条件に依存しないため、式(3-8)のフィッティングパラメータとして取り扱う。

K 値は、標準乾燥条件(Fig. 3-14⁽²⁵⁾)で得られた2つの試料の結果に式(3-8)をフィッティングすることで得た。C12EO15 に対しては $K = 5.4 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 、C12EO30 に対しては $K = 8.4 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ であった。これらの値を用いてフィッティングパラメータを使うことなく乾燥速度をシミュレーションすることが出来た。その結果を Fig. 3-14⁽²⁵⁾中に実線で示す。実験結果のエラーバーは曲率半径に対してのみであり、 v_{water} に対してはつけていない。これは、曲率半径は各乾燥時間において液滴表面に存在している数十個の油滴の曲率半径から求めた平均値であるのに対して、 v_{water} は同一時間での液滴全体の面積差から求めたものであり誤差を算出できないためである。そのため、シミュレーション結果は v_{water} 軸方向に対して実験結果の誤差範囲内に入っていないように見えてしまっているが、その差はわずかであり、 v_{water} 方向の誤差を考慮するとシミュレーション結果はいずれの実験結果に対しても良好な一致を見せていると言える。この結果は、水輸送の駆動力は油滴の変形によって増大するが変形した油滴間を通る抵抗はより大きくなるため、結果として水の乾燥表面への輸送は急激に減少したことを示唆している。このモデルでは油滴の合一や乾燥表面での活性剤の濃縮によ

る粘度の上昇は考慮していない。それでも、シミュレーション結果は定量的に実験結果と一致している。このため、油滴の変形による狭い流路中の輸送が乾燥速度に大きな影響を与えているという考えを支持していると解釈できる。

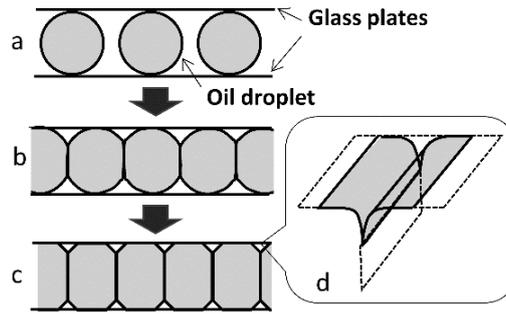


Fig. 3-19 Schematic illustration of the cross-section of compressed oil droplets. As drying proceeds, the oil droplets in (a) are compressed as shown in (b) and external channels form between the oil droplets and the glass plate as shown in (c). (d) presents an enlarged image of the external channel ⁽²⁵⁾.

3.4.4. 油滴の合一

油滴の合一は、Fig. 3-6⁽²⁵⁾および 3-7⁽²⁵⁾に示すように主に気/液表面付近で起こった。一般に、分散した油滴は界面活性剤によって十分に安定化されているので、合一を引き起こすためには臨界値を超える圧力を加えて2つの液滴を押しつけることが必要となる。分散液滴間には連続相の非常に薄い液体層が存在しており、合一を引き起こすためには圧縮によって液滴間から液膜を押し出す必要がある。合一に必要な最小圧力は、液滴間に連続相の薄い液体層を導入するために必要な駆動力である臨界分離圧に対応する。一般に臨界分離圧は、安定なエマルションでは大きく、一方、低い臨界分離圧力のエマルションでは合一が容易に生じる。本研究では、ラプラス式と、Fig. 3-12⁽²⁵⁾および Fig. 3-13⁽²⁵⁾にプロットされた圧縮圧と $S_{\text{coal}}/S_{\text{oil}}$ との関係を用いて、油滴の合一に要する臨界圧を推定した。合一度が急激に増加し始める時の内圧を臨界分離圧と定義した。C12EO15 試料の臨界分離圧は標準乾燥条件で 1.8×10^2 Pa、加湿乾燥条件で 2.8×10^2 Pa であった。C15EO30 試料では臨界分離圧はそれぞれの乾燥条件で 7.7×10^2 、 1.4×10^3 Pa であった。C12EO30 試料は、より大きな分離圧を示しており、C12EO30 で乳化された油滴はより安定であった。さらに、遅い乾燥条件では分離圧はより大きくなった。臨界分離圧が乾燥速度に依存する主なメカニズムは明らかではないが、1つの可能性として新しい界面の形成速度と新し

い界面への界面活性剤の吸着速度との間の競合が考えられる。液滴の変形は界面を増加させるが、界面活性剤分子の新しい界面への輸送が界面生成速度と比較して遅い場合、界面張力は増加するはずである。活性剤の界面吸着速度の参考として界面活性剤水溶液の動的表面張力を測定した。気泡周波数 0.01 Hz での動的表面張力を静的条件での表面張力と同程度とすると、より速い気泡周波数での動的表面張力との差分は活性剤の吸着が表面の拡張速度に追い付いていないことに由来するはずである。Fig. 3-16 に示すように界面拡張速度が速くなるほど、表面張力の増大量は増大しており、表面張力の増加量は EO 付加モル数が小さいほど大きかったことから C12O15 の方が界面吸着速度が遅いという可能性が示唆される。乳化粒子の変形の速さによっては、大きな界面張力を生じることとなり、分散した油滴の安定性を低下させる。実際に、遅い乾燥速度では合一は起こりにくくなっており、臨界分離圧も高くなっていることと速い乾燥条件でも C12EO30 の方が C12EO15 よりも合一が起こりにくかった結果に対して矛盾しない。ただし、界面張力そのものは C12EO15 の方が低いこともあり、乾燥過程での合一メカニズムを明らかにするためには、さらなる検討が必要である。

3.5. 結論

分散した不揮発性油滴を含有する水は、最初は一定の速度で乾燥し、その後、乾燥速度が減少することが見出された。水蒸気の拡散は定率乾燥期における律速段階と考えられる。油滴の歪みは、減率乾燥期における乾燥速度低下の主な原因と結論付けられた。歪んだ油滴間の狭いギャップを通る水の輸送を考慮した数理モデルにより、乾燥速度を正確に予測することができた。また、油滴の臨界分離圧は乾燥速度に依存することを確認した。この効果は界面への界面活性剤分子の吸着と液滴の歪みによる新しい界面の形成速度との間の競合によって説明することができる。今後は、バルクとしての合一安定性と今回のような乾燥条件下での安定性を比較し、塗布時の状態変化を制御する手法へとつなげていくことが期待される。

参考文献

1. H. Feng, J. Sprakel, D. Ershov, T. Krebs, M. A. C. Stuart and J. van der Gucht, *Soft Matter*, 2013, 9, 2810-2815.
2. H. Feng, J. Sprakel and J. van der Gucht, *Phys. Rev. E*, 2015, 92, 023011.
3. H. Feng, D. Ershov, T. Krebs, K. Schroen, M. A. C. Stuart, J. van der Gucht and J. Sprakel, *Lab on a Chip*, 2015, 15, 188.
4. A. F. Routh, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, 76, 046603.
5. P. Lidon and J.-B. Salmon, *Soft Matter*, 2014, 10, 4151-4161.
6. F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphine, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Gabane and L. Goehring, *EPL*, 2014, 105, 38005.
7. S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2009, 25, 11197.
8. M. S. Tirumkudule and W. B. Russel, *Langmuir*, 2005, 21, 4938-4948.
9. K. Yamaguchi, S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 2897.
10. E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan and D. A. Weitz, *Langmuir*, 2006, 22, 7144-7147.
11. S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Soft Matter*, 2012, 8, 2416.
12. S. Inasawa, Y. Oshimi and H. Kamiya, *Soft Matter*, 2016, 12, 6851.
13. S. Inasawa, T. Katayama and Y. Yamaguchi, *Soft Matter*, 2016, 12, 7663.
14. L. Daubersies and J. -B. Salmon, *Phys. Rev. E*, 2011, 84, 031406.
15. J. Leng, *Phys. Rev. E*, 2010, 82, 021405.
16. F. Giorgiutti-Dauphine and L. Pauchard, *J. Coll. Int. Sci.*, 2013, 395, 263.

17. E. R. Dufresne, E. I. Corwin, N. A. Greenblatt, J. Ashmore, D. Y. Wang, A. D. Dinsmore, J. X. Cheng, X. Xie, J. W. Hutchinson and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91, 224501.
18. I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint and P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, 2004, 20, 2069.
19. Q. Shen, D. Wang and P. T. Spicer, *Langmuir*, 2007, 23, 12821.
20. I. Aranberri, K. J. Beverley, B. P. Binks, J. H. Clint and P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, 2002, 18, 3471.
21. G. Guena, J. Corde, S. Fouilloux, J. –B. d’Espinose, F. Lequeux and L. Talini, *Eur. Phys. J. E*, 2009, 28, 463.
22. J. Wang, J. –B. d’Espinose, F. Lequeux and L. Talini, *Phys. Rev. E*, 2011, 83, 031403.
23. Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, Evaluation of tactile sensation of cosmetics by tactile movement, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2009, 43, 95-100.
24. K. Hasegawa, A. Nasu, M. Fujita, Behavior analysis of coating layer particles in cosmetic materials during drying by observation and computational simulation, *Josai Mathematical Monographs*, 2016, 9, 75-88.
25. K. Hasegawa, S. Inasawa, Kinetics in directional drying of water that contains deformable non-volatile oil droplets, 2017, 13, 7026-7033.
26. W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 94th edn, 2013.
27. E. Shahraeeni and D. Or, *Water Resour. Res.*, 2012, 48, W05511.
28. P. Lehmann and D. Or, *Water Resour. Res.*, 2013, 49, 8250.
29. E. Keita, S. A. Koehler, P. Faure, D. A. Weitz and P. Coussot, *Eur. Phys. J. E*, 2016, 39, 23.
30. S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone, *Langmuir*, 2000, 16, 6327.
31. S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone, *J. Colloid Interface. Sci.*, 2004, 276, 420.

32. Bhakta and E. Ruckenstein, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1997, 70, 1.
33. S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 4232.
34. V. Carrier, S. Destouesse and A. Colin, *Phys. Rev. E*, 2002, 65, 061404.

4 章. 揮発油からなる水中油型 (O/W) エマルションの乾燥

4.1. 緒言

3 章において連続相のみから液体が揮発する系として不揮発性の油滴が水中に分散した O/W エマルションの乾燥ダイナミクスについて述べた。エマルション中の液体の揮発という点では、他に 2 つの状態が考えられる。一つは不揮発性または低揮発性の液体相中に分散された揮発性液滴の乾燥である。Shen は油浴に浸漬した水滴の乾燥を研究し、油層中の溶解水分子の拡散を乾燥プロセスにおける律速段階として提案した⁽¹⁾。宮崎らも不揮発性油相中の水滴の乾燥について同様の報告をしている⁽²⁾。彼らは、界面の安定化が界面活性剤であろうと固体粒子であろうと、分散水滴の乾燥速度に影響を及ぼさないとした。もう一つの状態は、分散相と連続相の両方が揮発性であり、共に蒸発する場合である。この乾燥系に関しては、Bink らの先駆的研究があり、連続水相の蒸発速度は純水の蒸発速度と同一であるが、分散油相の乾燥は油分子が水相中の拡散過程を得ることにより遅くなるとしている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。彼らは重量法によりエマルション乾燥時の総重量の変化を測定した。しかしながら、実験に用いられた O/W エマルションは油滴がクリーミングした状態のものであり、水分量が油分量よりも多かったため、水が完全に乾燥する前に全ての油滴が蒸発した。揮発性の分散液滴を含むエマルションの乾燥については他にも報告がなされているが、

いずれも分散液滴は乾燥過程で収縮し、圧縮されるような条件ではない⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。従って、連続相が先に蒸発した場合に揮発性油滴がどのようになるかは分からない。

化粧品においては、多くの場合、連続相と分散相のどちらにも揮発性液体が配合される。これは、塗布中の製剤の「のび拡げやすさ」や最終的な化粧品機能を左右する「乾燥後の塗膜状態」をコントロールするためである⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。化粧品のレオロジー特性についてはこれまでに多くの研究があり^{(15),(16)}、使用感触の関係についても報告がなされている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。これらの研究では乾燥過程を考慮しておらず、これらの結果は、塗布初期での性質を表しているといえる。一方で化粧品製剤の乾燥とは組成変化を意味しており、塗布中にレオロジーやトライボロジーといった力学的な性質も変化していくため、使用感触の変化をもたらすはずである。メーキャップ製品やサンスクリーン製品では連続相に粉末も存在するため、連続相の揮発速度が分散相よりも速い場合は、分散質濃度の上昇がより大きくなり大きな粘度上昇の原因になりうる。逆に連続相からの揮発が遅すぎる場合は、化粧時間が長くなり、消費者の負担になってしまう。また、スキンケア製品の場合は、塗布時の摩擦上昇速度が製品の「肌なじみ感」に影響することが石窪らによって示されている⁽²⁰⁾。この摩擦上昇の主な原因は乾燥による塗布物の液体成分の減少にあることから乾燥速度が塗布感触に影響

を与えているといえる。塗布時間を短く抑えながら「のび」の良い製品や「肌なじみ感」の良い製品を設計する上では、両相からの乾燥がどのように進むかを把握することが必要となっている。

本章では、揮発油からなる O/W エマルションの乾燥において各相からの乾燥がどのように進むのかを明らかにすることを目的とした。3 章と同様に、ガラスプレート間の乾燥サンプルを共焦点顕微鏡によって直接観察する方法⁽²¹⁾を用い、水滴と油滴の乾燥について考察した。

4.2. 実験方法

4.2.1. 実験材料

揮発性油相としてオクタン(富士フィルム和光純薬)を使用し、界面活性剤として 30 付加モル数のエチレンオキシド基を有するポリオキシエチレンラウリルエーテル(日本エマルジョン)を使用した。フルオレセインおよびペリレン(富士フィルム和光純薬)を、それぞれ水相および油相の蛍光試薬として選択した。全ての原料は精製せずそのまま使用した。

4.2.2. エマルションの調製

サンプルエマルションは、30 μm の孔径を有するシラスポーラスガラス(SPG)

膜(SPG テクノ)を使用する膜乳化法によって調製した。1.5 mL のオクタンを SPG 膜を介して 6 mL/h の供給速度にて 3.5 mL の界面活性剤水溶液(10 mM)に導入することでオクタンを含有する O/W エマルションを調製した。調製したエマルションの平均粒径は 90 μm であった。オクタンと界面活性剤水溶液との間の界面エネルギーは、8.3 mN m^{-1} であった。共焦点顕微鏡で各相を観察するために、乳化前に 3 章と同じ組成比にて微量のペリレンをオクタンに溶解し、フルオレセインを水相に溶解した。

また、より乳化が不安定な場合について検討するために 0.1 mM の活性剤水溶液 3.5 mL 中にオクタン 1.5 mL を上記の SPG 膜にて乳化したエマルションを調製した。

4. 2. 3. 乾燥実験

2 μL のエマルションのアリコートガラス板上に置き、次に別のガラス板を置いてエマルションをサンドイッチする。2 枚のガラス板の間隔はスペーサーによって 110 μm とした。サンプルエマルションを、温度を 30 $^{\circ}\text{C}$ に保った乾燥チャンバーにセットした。実験中、乾燥室内の相対湿度(RH)を 60 %または 80 %に制御した。共焦点顕微鏡(LSM700, Carl Zeiss)によって乾燥中の試料を観察した。405 nm および 488 nm の 2 つのレーザー光によってペリレンおよびフルオ

レセインを励起し、488 nm より短い波長の発光および 530 nm より長い波長の発光をそれぞれ検出して、油相および水相の蛍光画像を得た。撮影条件自体は 3 章と同様にして行ったが、4 章にて用いたエマルション試料は連続相と分散相ともに揮発性溶媒が存在しており、エマルション全体面積からだけでは水およびオクタンの乾燥速度は分からない。そのため全体面積と油相面積を測定し、全体面積から油相面積を差し引いた量を水相面積とした。それぞれの面積の時間減少量から乾燥速度を算出した。しかしながら、分散油滴の初期状態は球場であるため、測定する高さ位置でその面積が変化する。今回の実験でもエマルションの油相体積比を 0.3 として試料を調製したにも関わらず、観察画像における油相の面積比は 0.34 であった。そのため乾燥速度にも 13 %程度の誤差が含まれることになる。ただし、乾燥が進むにつれて分散油滴は圧縮され多角柱上に変形していくため高さ位置による誤差は減少していくため初期状態の誤差 13 %が最大と考えてよい。

4.3. 結果

エマルション乾燥の顕微鏡観察画像を Fig. 4-1, 4-2 に示す。画像中、青色部分は油相、緑色部分は水相を表す。乾燥初期には油滴は連続相である水相中に分散されている。水が蒸発していくにつれて油滴は濃縮されていくと油滴は試料内で圧縮され歪んでいった。試料液滴全体が屈曲した後、青色の領域は収縮し、

水/気界面から後退した。最終的に水相によるネットワーク構造は壊れた。これらの画像について水相および油相面積の経時変化を解析した結果を Fig. 4-3(a), (b)に示す。乾燥初期では減少量はほぼ水相によるものであり、水相の大部分が蒸発したところで油相の減少が始まった。各相の乾燥速度変化を Fig. 4-3(b)(c)に示す。水相については乾燥初期に明確な定率乾燥期が確認される。その後、水相が減率乾燥期に移ると、油相の乾燥速度が上昇し始めた。この傾向は高湿度条件での場合も同様であった (Fig. 4-3)。乾燥速度と油滴の歪みの関係を Fig. 4-4 に示す。油滴曲率半径が急激な減少を示した時間と水の乾燥速度が低下し始める時間は一致していた。液滴表面付近の油滴の面積から求めた円相当半径 (r_{area})の時間変化(Fig. 4-4(c))から、油滴の曲率半径が急激な減少を示しているも r_{area} の減少は緩やかであった。Fig. 4-5 に水-空気界面周辺の液滴の拡大像を示す。乾燥が進行するにつれて、油滴は圧縮された。最初の円形状の液滴は多角形に歪んだものとなった。矢印で示される水-空気界面付近のいくつかの液滴は黒色に見える。これは、水も油も存在していないことを意味しており、緑色の水相にまだ取り囲まれていても油は蒸発したことを示唆している(Fig. 4-5d)。エマルション乾燥のZスキャン画像を Fig. 4-6 に示した。エマルションが乾燥すると、水-空気界面がエマルションの内側に入り、油滴が空気に直接接触していた(Fig. 4-6b)。また、液滴表面付近に黒色の空孔が確認された時の Z-

scan 画像を Fig. 4-7 に示す。断面画像からも油滴部から大部分の油がなくなっているにもかかわらず、水相中に凹み形状が維持されていた。

活性剤濃度 0.1 mM のエマルションが乾燥した時の、液滴の面積変化を Fig. 4-8 示す。活性剤が少ないエマルションの乾燥では。水の乾燥挙動はほとんど変わらないが、分散油滴の乾燥は、活性剤濃度が 10 mM の時と異なり、水が十分にあり、油滴が全体として圧縮されていない状態でも急激に減少することが 43 min と 93 min で確認できる。Fig. 4-8 のエマルション画像から、この時、エマルション表面で油滴の合一が確認できた。

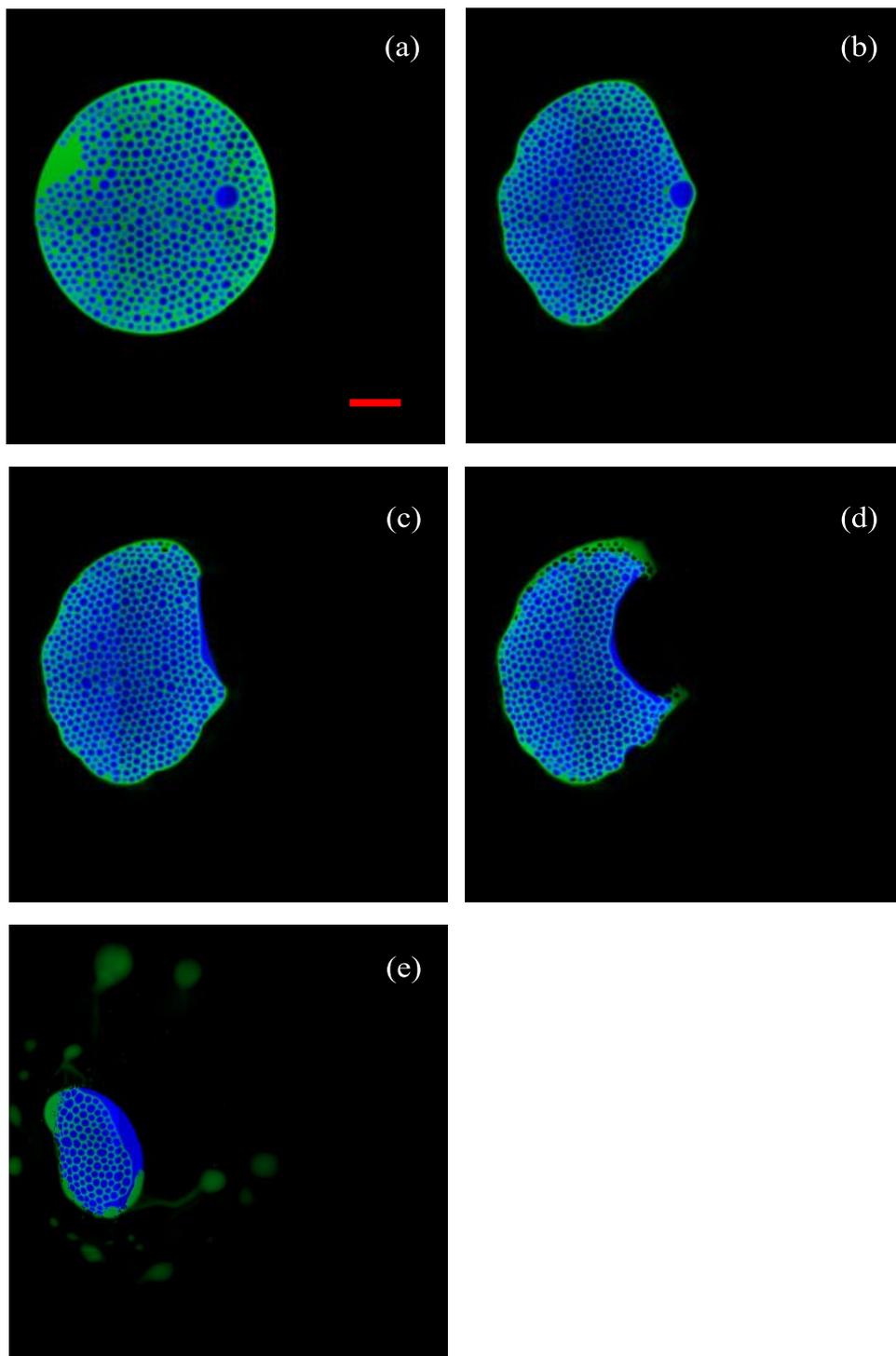


Fig. 4-1 Images of sample during drying. The above images were recorded after (a) 85, (b) 103, (c) 105, (d) 109 and (e) 119 min drying at 60% RH. The scale bar in (a) is 1 mm.

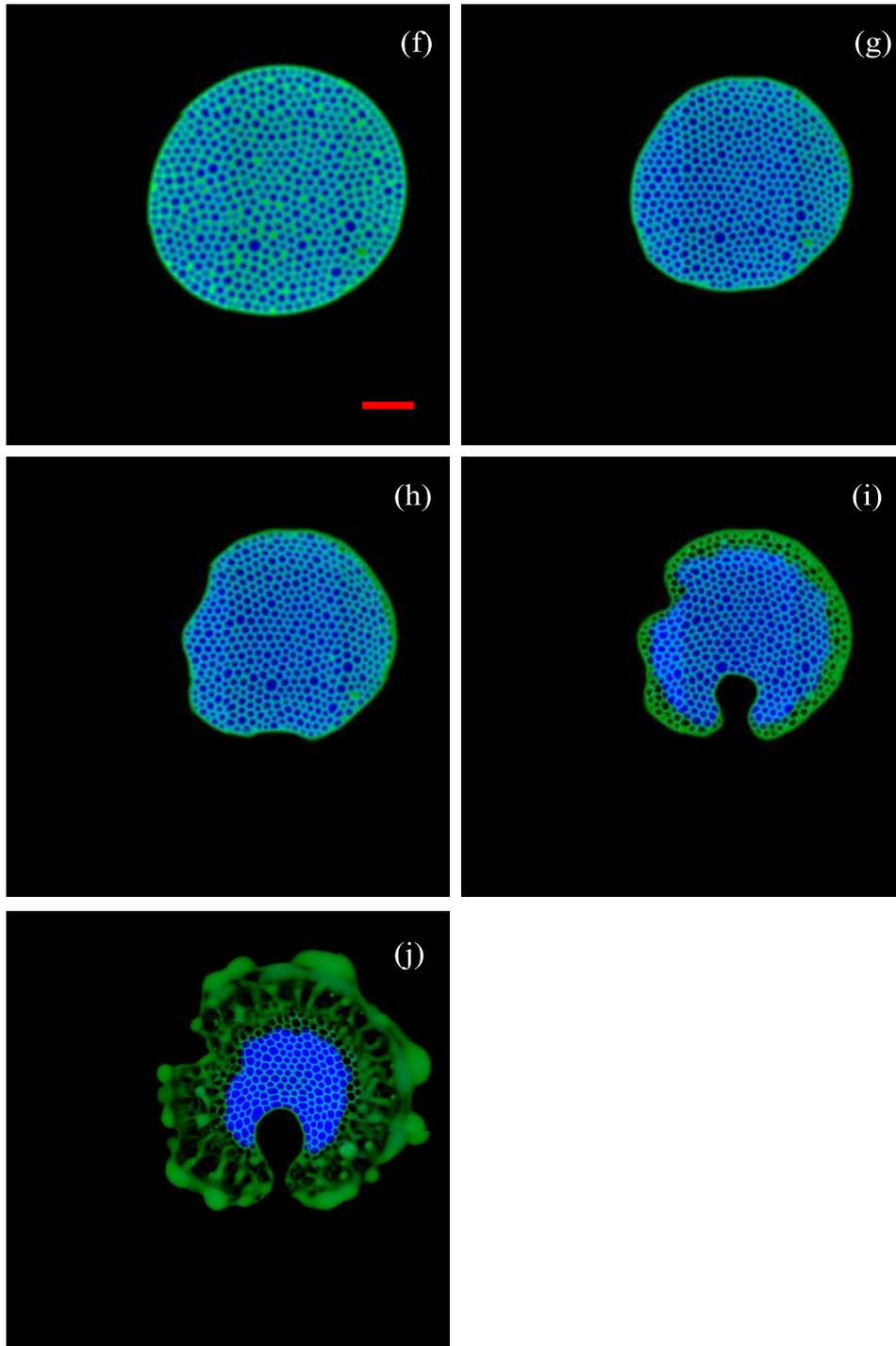


Fig. 4-2 Images of sample during drying. These images were recorded after (f) 152, (g) 187, (h) 192, (i) 202 and (j) 212 min drying at 80% RH. The scale bar in (a) is 1 mm.

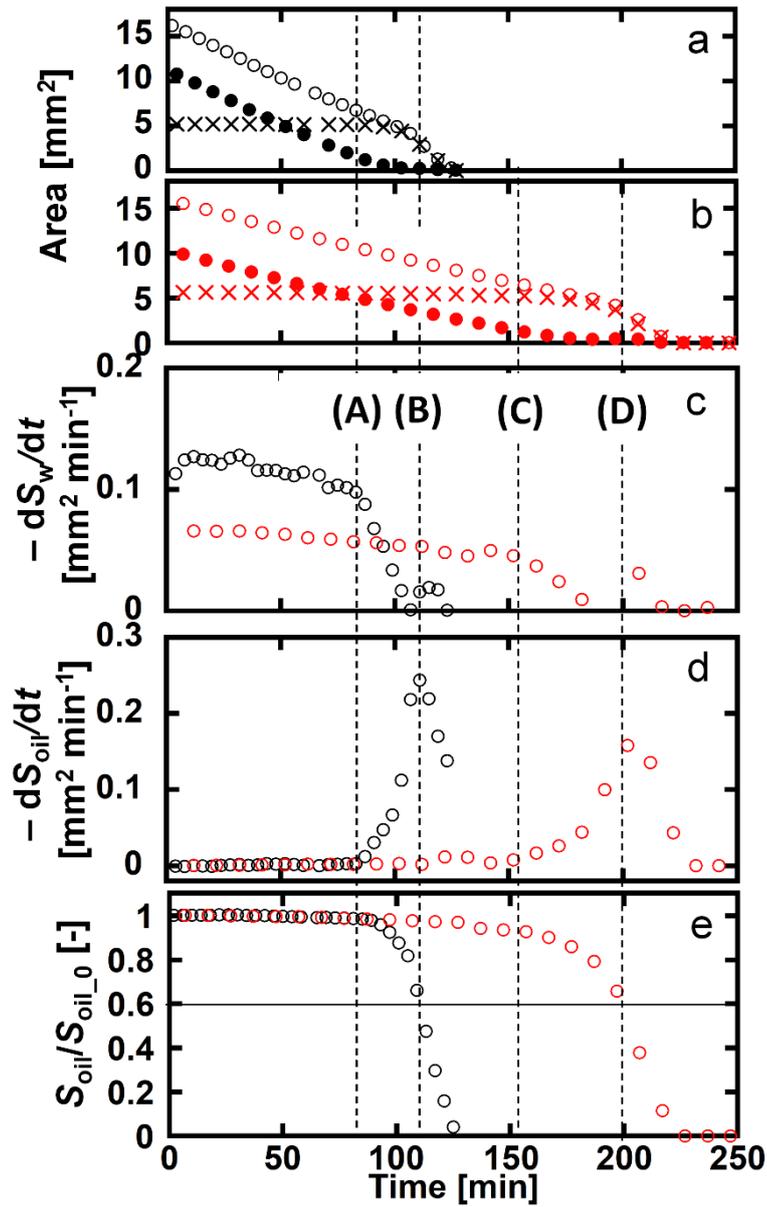


Fig. 4-3 Variations in the (a) areas of water phase (solid circles), oil phase (crosses), and total area (open circles) in the sample dried at 60% RH , (b) the same in (a) but dried at 80% RH, (c) the rates of changes of water area and (d) rates of change of oil area, and (e) ratio of the oil area to initial oil area. In (c)–(e), black indicates 60% RH, red indicates 80% RH.

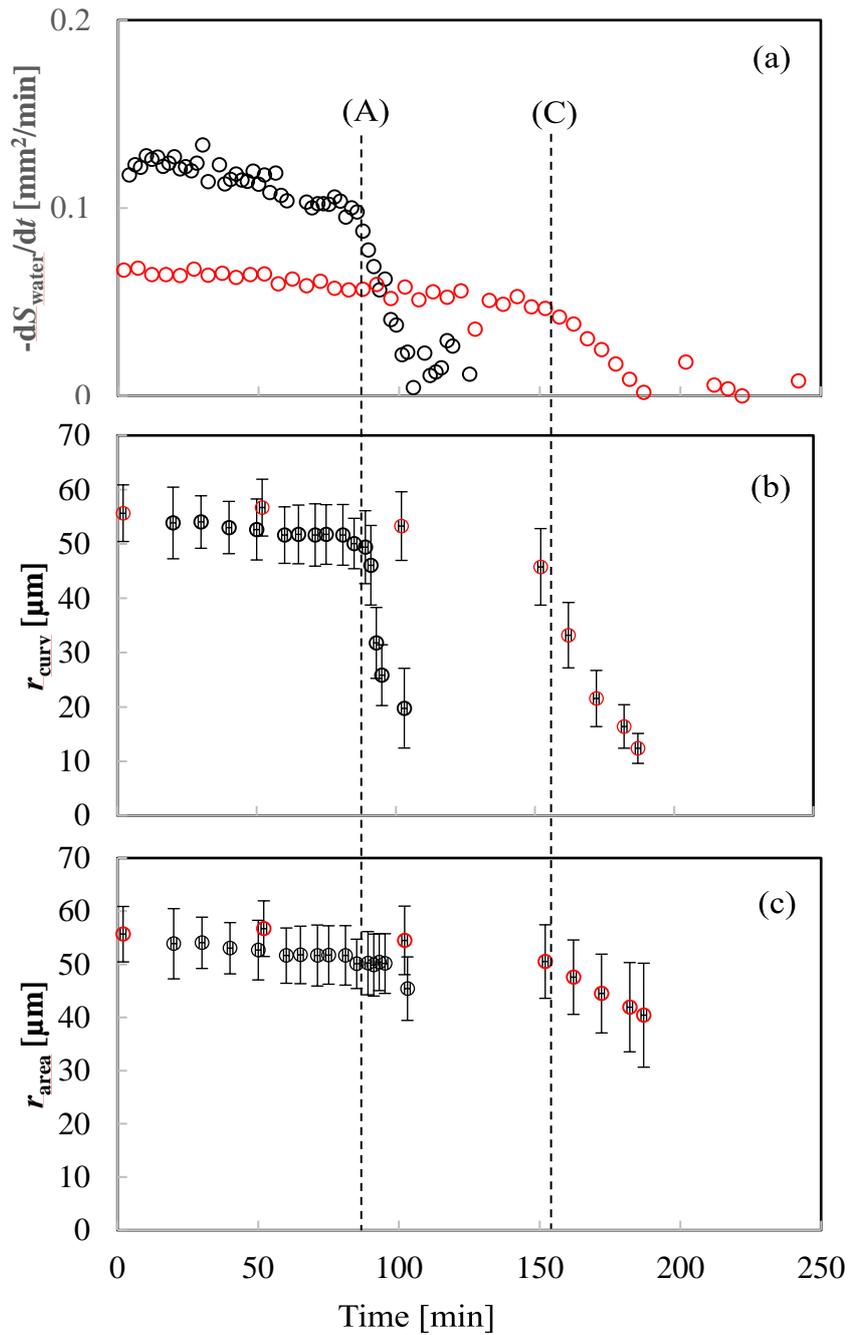


Fig. 4-4 Time lapses of (a) $-dS_{\text{W}}/dt$ in Fig. 4-3c (as a reference), (b) radius of curvature of dispersed oil droplets (r_{curv}) and (c) area-based radius of dispersed oil droplets (r_{area}). Black indicates 60% RH, red indicates 80% RH. Standard deviation of r_{curv} and r_{area} are expressed as the error bars in (b) and (c). Dashed lines (A) and (C) are the same as in Fig. 4-3.

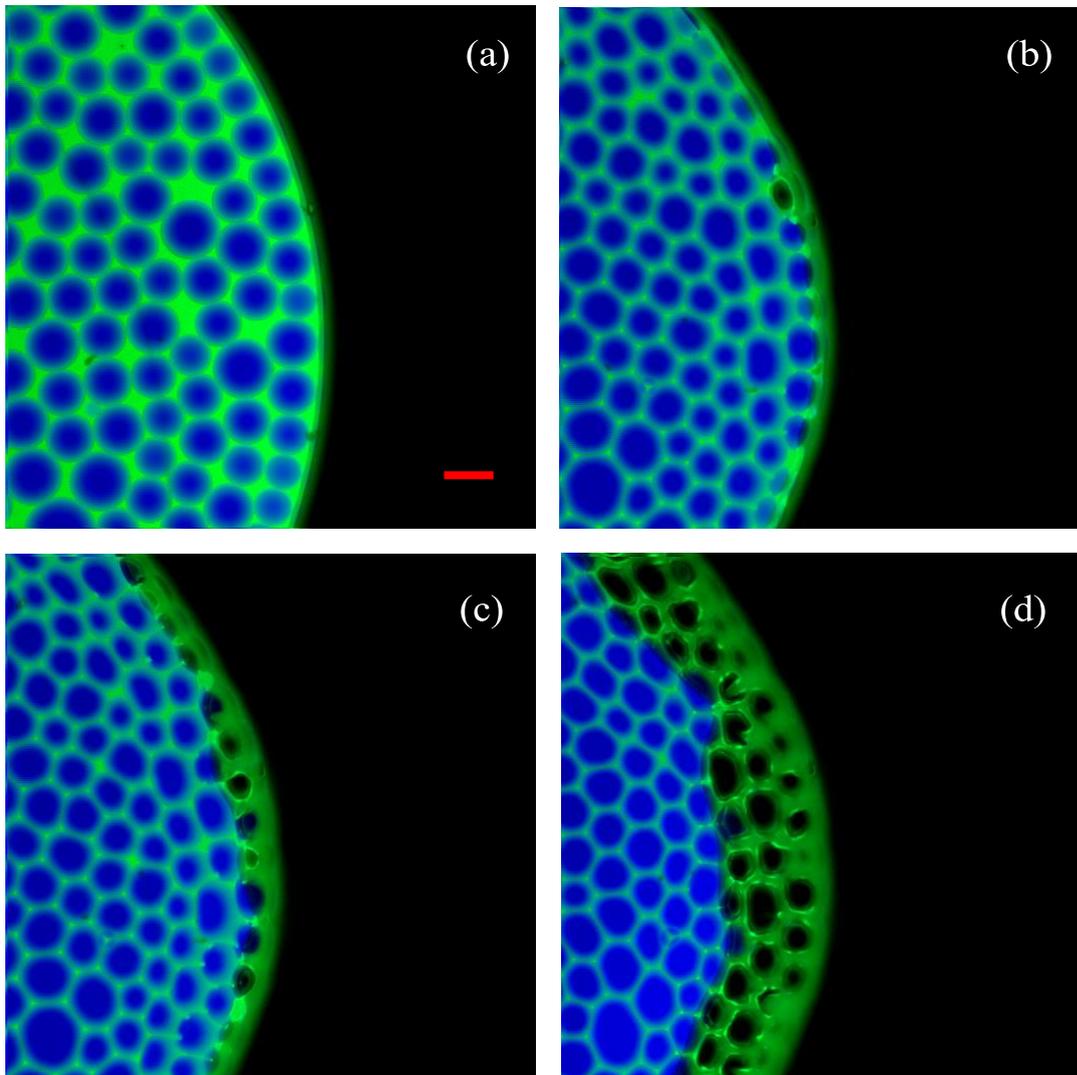


Fig. 4-5 Images of a sample during drying, recorded at the same position. These images were recorded after (a) 152, (b) 187, (c) 192, (d) 202 min drying at 80 % RH. The scale bar in (a) is 200 μm .

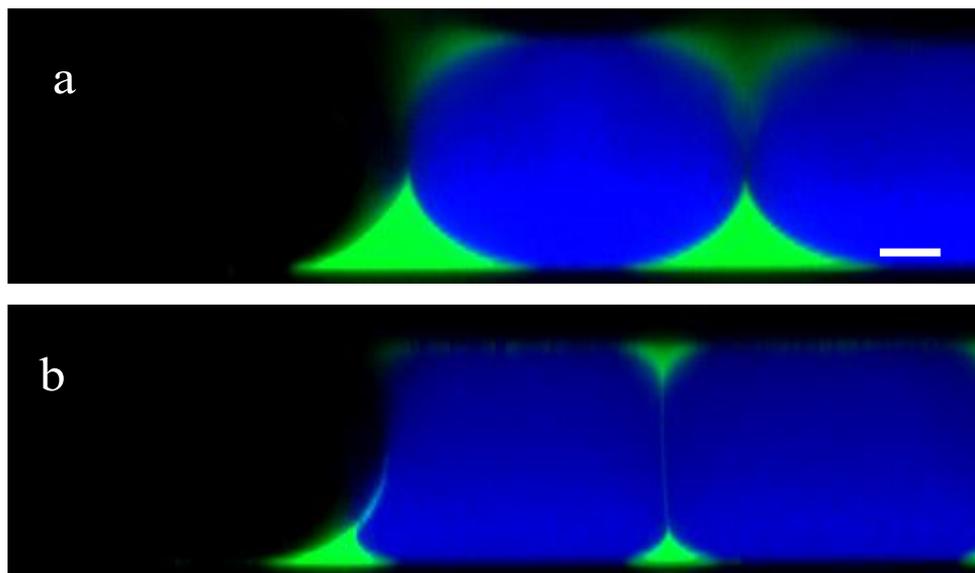


Fig. 4-6 z-scan images of drying emulsion over time. Image (a) was taken right before oil drop start to deform. Image (b) was taken after oil drop distorted. Scale bar is 20 μm .

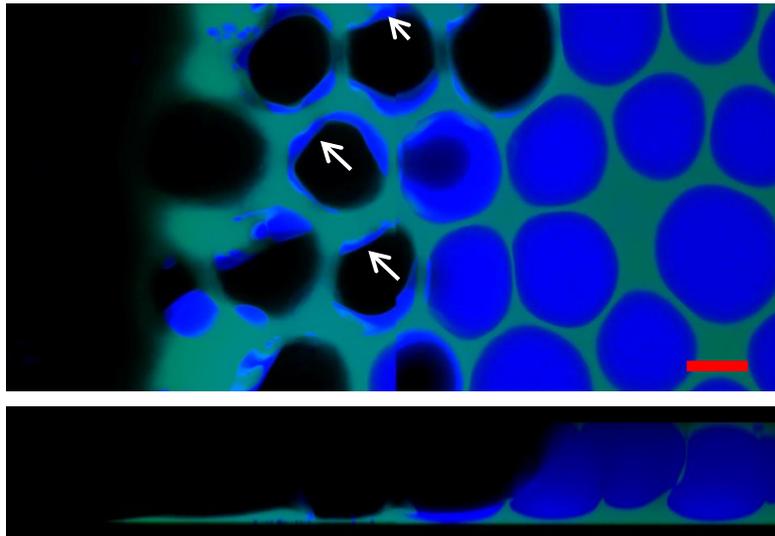


Fig. 4-7 Confocal microscope images of a drying sample near the liquid-air interface. The top image was taken at a xy plane near the bottom glass slide. The corresponding z-scanned image was shown in the bottom. Blue oil phase stuck to the green water phase indicated by the white arrows, suggesting a pinning oil phase by the residual water phase. Scale bar is 50 μm .

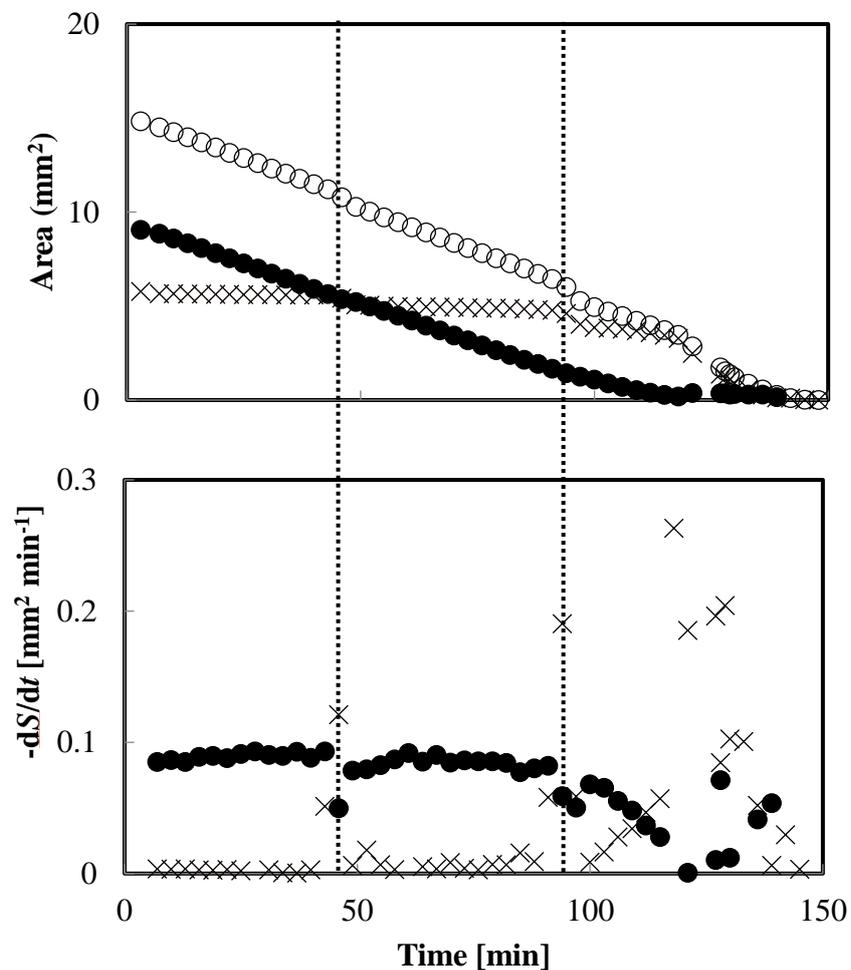


Fig. 4-8 Variations in (a) the areas of water (solid circle), oil (cross) and whole emulsion (open circle) and (b) changing rate of water and oil area at RH 60% over time. images of emulsion at 43 and 93 min. In graph, open circle, solid circle and cross symbols represent data of whole emulsion, water and oil, respectively. The dashed line is 46 and 94 min, when some oil droplets coalesced as shown in Fig. 4-9.

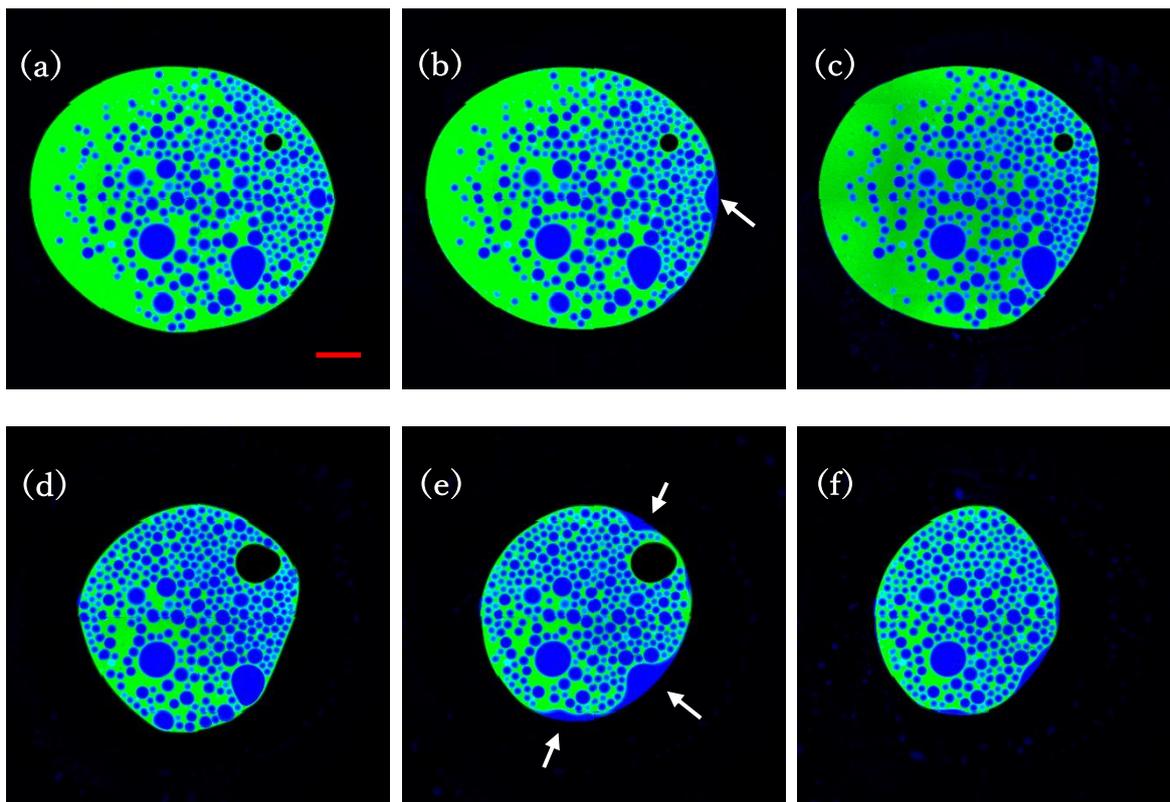


Fig. 4-9 Images of sample during drying when the surfactant concentration in aqueous phase is 0.1 mM. The above images were recorded after (a) 43, (b) 46, (c) 49, (d) 91, (e) 94 and (f) 97 min drying at 60% RH. White arrows in (b) and (e) show coalesced oil parts. The scale bar in (a) is 1 mm.

4.4. 考察

4.4.1. 連続水相の乾燥

Fig. 4-3 のように乾燥初期では、乾燥する成分のほとんどは水であり、油滴は水相中に浸かった状態で、その乾燥は非常に遅くなっている。既往研究では、連続相中の分散滴からの蒸発は次の 4 段階からなるとされている⁽³⁾。(i)分散液滴から連続相への分散相の分子の溶解、(ii)気/液界面への溶解分子の拡散、(iii)界面での溶解した分子の蒸発、(iv)気相中での蒸気の拡散。このうち、2 番目の拡散プロセスが、分散液滴と気相間に厚い連続相の液体層が存在するときの律速段階になるとされている^{(1)-(4),(6)}。従って、油滴の蒸発が抑制され、気相(空気)に直接接する水が優先的に蒸発すると解釈できる。しかし、水の蒸発がある程度進むと、Fig. 4-3(b)のように水の乾燥速度は減少し始めた。Fig. 4-3 の点線(A), (C)から分かるように水相の面積減少速度が減少し始めるときに油相の面積減少速度が増加を始めている。これは **Binks** らの結果とは全く異なっている。彼らの実験結果では、最初から水相とクリーミングした油滴は共に蒸発していた⁽³⁾⁽⁵⁾。この違いは、以下の通りに説明できる。**Binks** らはクリーミングしたエマルションの乾燥を行っており、分散油滴は常にエマルション表面に押しつけられているため、油滴と気相を遮る水膜の厚みが 100 nm 程度と非常に薄くなっていた。一方で、今回の系では油滴は水平方向に 1 層で水相中に分散している

ため、水相厚みが非常に大きくなっていることで油の蒸発が著しく抑制されている。この違いが、油相が同時に蒸発するかどうかの違いとなって現れていると考えられる。また、水分蒸発速度の低下は、Fig. 4-4 に示されるように油滴の歪みと関係していた。油滴の曲率半径(r_{curv})が減少するとき油滴面積には大きな変化がないことから、(A)および(C)の時間における r_{curv} の減少は圧縮による油滴の変形によるものである。3 章での検討から、油滴間の水の経路は、分散液滴が圧縮されるにつれて狭くなり、水の輸送が阻害される結果、連続水相の蒸発速度が減少することを見出している⁽²¹⁾。3 章では不揮発性の油滴だったが、本研究では揮発性の油滴という違いはある。しかし、乾燥の初期段階では油の蒸発量は無視できるほど少ないので、乾燥の速度論としては同じ解釈が妥当であると考える。

また、減率乾燥期において、Fig. 4-1(b)~(d)および Fig. 4-2(c)~(d)のように液滴のバックリング現象が確認された。これは表面付近で活性剤が濃縮されることで接触線が部分的にピンングを起こしたことによると考えられる。接触線が固定された後、さらに乾燥が進行して体積が減少することで部分的に凹んだと推測される。

4.4.2. 水相の乾燥に関する数理モデル

乾燥の初期段階では、油滴は圧縮されていない。従って、水の乾燥速度がガラス板間の水蒸気の拡散によって決定されると考えるのが妥当である。数理モデルで蒸発による水相の減少について考える上で、多くの油滴が水相中に分散されているながら、それらは水相の乾燥に関与していないことに注目した。エマルジョンを Fig. 4-10 に示すような油相が中心にあり、水相がその周りを覆うコア・シェル型二重環の二相分離系として単純化した。この単純化モデルでは、外側の水シェルは蒸発するが、内部のオイルコアは蒸発しないとする。つまり、分散油滴の変形による水の乾燥速度減少などは考慮しておらず、定率乾燥期についてのモデルに対応する。(3-4)式の導出を基に変形すると、水シェルのマスバランス式から、水相面積 S_w の変化は次のように表される。

$$\frac{dS_w}{dt} = -\frac{2\pi D \Delta C}{\rho} \frac{1}{\ln \frac{L}{R_{tot}}} \quad (4-1)$$

ここで S_w は乾燥時間 t における水シェルの面積、 D は水蒸気の拡散定数、 ΔC は乾燥界面と外気との間の水蒸気の濃度差、 ρ は水の密度、 L はカバーガラスの直径、 R_{tot} はコア・シェル二重環の半径を表す。二重環全体の初期半径を R_{tot_0} 、オイルコアの半径を R_{oil_0} とするとシェルの初期面積 S_{w_0} は $\pi(R_{tot_0}^2 - R_{oil_0}^2)$ となる。 S_w の無次元形式を $\eta = S_w/S_{w_0}$ と定義して、式(4-1)を次のように無次元形式として表した。

$$\frac{d\eta}{d\theta} = - \frac{1}{\ln \frac{L}{\sqrt{\eta(R_{\text{tot}_0}^2 - R_{\text{oil}_0}^2) + R_{\text{oil}_0}^2}}} \quad (4-2)$$

θ は $\theta = t/\tau$ として定義される無次元時間で、 τ は、 $\tau = \rho(R_{\text{tot}_0}^2 - R_{\text{oil}_0}^2)/(2D\Delta C)$ と定義されるタイムスケール(特性時定数)を表す。もし水蒸気の拡散が律速段階であれば、式(4-2)を用いて水相面積の減少をシミュレートした時、Fig. 4-3の異なる湿度での実験データは式(4-2)の単一曲線上に集約されるはずである。水 - 空気界面において水蒸気は飽和水蒸気圧 (30°C、 4.2×10^3 Pa) で存在するとし⁽²²⁾、また、 $S_w = 0$ に到達した後は $\Delta C = 0$ として、式(4-2)における水分乾燥の終了を表した。 ΔC は、飽和蒸気圧と乾燥条件における相対湿度から算出した。初期値 R_{tot_0} および R_{oil_0} については実験値に基づく値を使った。式(4-2)を用いたシミュレーション結果と η および τ で整理した実験結果をFig. 4-11に示す。計算結果を点線で、計算値にプレファクターとして(4-2)式の右辺に1.5をかけたものを実線として示している。プレファクターとして1.5をかける必要があるものの、上記のモデル予測と実験データとはよく一致した。また、異なる乾燥条件での実験データも、 η および τ を用いた整理で、同一のライン上に整理されている。実験データとシミュレーションとは、無次元時間0.8以下で良好な一致を示した。以上の結果から、水の乾燥の初期段階は水蒸気の拡散によって支配されると結論づけた。実験結果は、 $\theta < 0.7$ においてシミュレーション結果よりわずかに大きい乾燥速度を示した。これはFig. 4-2aのようにエマルション溶液が理想的な円形か

ら多少歪んでいること、またはメニスカスによる水/空気間の界面積がより大きくなっていることが原因として考えられる。また、注目すべき点として、水相の乾燥速度が0.85の無次元時間で減少することが挙げられる。これは実際の乾燥速度の低下がコア・シェル型モデルから予測される時間よりも前に起こることを意味する。このズレは、圧縮油滴の変形によって乾燥界面への水の輸送が抑制されることが原因と考える。さらに、バックリングによる影響について考えると、バックリングが生じると気液界面の面積は増加するため、もし表面からの蒸発が律速段階であるならば乾燥速度は増加するはずである。しかしながら、Fig. 4-11においてそのような変化はないことから無次元時間0.85 ~ 1.0においてモデルによる乾燥速度より実測値が低いのは液滴のバックリングによるものではないと言える。式(4-2)のモデルは水蒸気の拡散を考慮したものであり、分散した液滴の圧縮を考慮していないが、Fig. 4-11のように2つの実験データは一つのマスターカーブ上にのる。このことは、 S_{w_0} と τ によるスケージングがエマルジョン乾燥の速度論的理解に有用であることを示している。

4.4.3. 分散油滴の乾燥

連続相中の分散液滴の乾燥は、いくつかのグループから報告されている^{(1)-(4), (8)-(10)}。例えば、Shenらは、不揮発性油中での水滴の乾燥を報告した⁽¹⁾。彼らは、液滴が等方的に収縮することを報告した。同様の乾燥系において、宮崎ら

は、界面活性剤分子または固体粒子によって安定化された不揮発性油中の水滴の乾燥について実験した。その結果、乾燥過程での界面活性剤によって安定化された水滴の等方的な収縮と粒子によって安定化された水滴の屈曲を報告した⁽²⁾。これらの研究では、各分散液滴は孤立した状態であり、厚い不揮発性油中に浸漬されていた。本実験では、連続相は揮発性の高い水であるため、水/空気の乾燥界面は、Fig. 4-1, Fig. 4-2 のように乾燥が進行するにつれて後退する。その結果、分散油滴は圧縮されていくことになるが、注目すべき点は、水の蒸発速度が減少したところで、明らかに油相面積が減少し始めていることである。この油面積の減少は、油の蒸発を示すと考えられるが、乾燥時の油滴の圧縮による変形を考慮する必要がある。油滴の初期直径は 90 μm であり、上下のガラス板間のギャップは 110 μm であった。Fig. 4-1, 4-2 のように油滴は最初、単層に並んでおり、その後、圧縮されて球状の液滴は密充填され、Fig. 4-5 に示すようにその形状は六角形へと変化する。Fig. 4-12 に示すように、最初は球形の液滴が高さ 110 μm の六角柱になると仮定すると、体積保存を考慮すると、 $3\sqrt{3}r^2h/2 = 4\pi R^3/3$ が成り立つ必要がある。ここで、 r は正六角形の辺の長さ、 h はガラス板間のギャップの高さ、 R は油滴の最初の半径である。したがって、変形前後での断面積の比率は $(3\sqrt{3}r^2/2)/(\pi R^2)$ となり、凡そ 0.6 となる。つまり、油滴の圧縮とそれによる液滴の形状変化は無視できない影響がある。したがって、Fig. 4-

3 における(A) ~ (B)および(C) ~ (D)における油面積の減少は主に油滴の圧縮によるものであり、乾燥によるものが主ではないと考えられる。なぜなら Fig. 4-1(a), 4-2(a)のように油相面積が減少し始める段階では、油滴はまだ水相に十分浸されていたからである。エマルション液滴の重心位置からの距離とその距離にある油滴の平均面積を Fig. 4-13 に示す。RH 80 %での乾燥では 150 分付近から油相面積の減少が始まるが、157 分において乾燥界面の平均油滴面積は初期油滴面積の 0.67 であり、177 分でも 0.56 であり、球から六角柱への変形による面積減少率 0.6 から大きく変わらない。したがって、油相面積の減少は、主に油滴圧縮で引き起こされていると考えられる。

一方で、RH 60%条件における(A) ~ (B)区間および RH 80%条件における(C) ~ (D)区間における油相面積の減少は確かに油滴の変形の寄与が大きいですが、油滴の蒸発が起きていないわけではないことが Fig. 4-1 および Fig. 4-2 から分かる。液滴表面付近の分散液滴には明らかに収縮し、一部が黒色に変わっているものが存在している。

乾燥液滴の Z スキャン画像(Fig. 4-6)は、個々の液滴を隔てていた水膜が、水が蒸発するにつれて薄くなり、最終的に崩壊することを示している。その結果、油滴は空気に直接さらされて蒸発した。油の蒸発が進行するにつれて、油/空気界面は後退したため、Fig. 4-1, 4-2, 4-5 のようにエマルション滴の周囲長付近に

部分的に黒色かつ部分的に青色の液滴が観察されたと考えられる。界面活性剤量が少なく、より乳化が不安定であるエマルションの乾燥では、エマルション表面の油滴合一と油相面積の急激な減少のタイミングが一致する (Fig. 4-8 の油相の面積変化および変化速度と Fig. 4-9)。特に Fig. 4-9 での 94 分前後の合一油相部を見ると、油滴が合一すると 3 分後には合一部分はほぼ消失し、接触線は合一部分に沿って後退した。合一部分は他の分散油滴と異なり、表面に対し濡れ広がるような形状をしていることから、この油相部表面には水膜は存在せず、空気に直接さらされていると推測する。また Fig. 4-9 (b)(c) および (e)(f) から、合一油相は明確に消失していることから 43 分、93 分の油相面積減少速度の瞬間的な増加は合一油相の蒸発に由来していると判断できる。しかしながら、観察に用いたレンズが低倍率のものであるため、合一部分の表面を水膜が覆っているかどうかは画像からは判断できない。合一によって油滴が大きくなり、油滴が接触している領域の中心部の水膜が非常に薄くなることで油滴の蒸発速度が上昇したということも考えられる。合一安定性の低いエマルションにおいて合一油滴がどのように蒸発しているかについては、更に検討が必要である。

油滴の乾燥に係るもう一つの注目点として、油滴の蒸発後における水相ネットワーク崩れ、広がることが挙げられる。Fig. 4-1(e) のように RH 60% では油滴の蒸発後にはいくつかの小さな水相の塊が基板上に散らばっていた。また、

RH 80%では Fig. 4-2, 4-5 に表されるように乾燥中に液滴表面に油のなくなった黒い空孔が生じ、水相のネットワークがすぐには崩れずに維持された後、最終的には RH 60%の場合と同様に水相は基板の上に散らばった状態となった。連続相である水の蒸発は油滴の圧縮を誘発するが、この圧縮は油相だけでなく油滴間の水も圧縮する。これは、水相のネットワーク構造が充填された油滴によって支えられていることを意味している。また、水の蒸発によって水中の活性剤濃度は高くなり、水相粘度は上昇すると考えられる。このため、油滴の乾燥によって支えを失った後も暫く構造を維持できていたと推測される。その後、支えを失った界面活性剤を主成分とした残留水相は濡れにより基板の上に自然に広がる。これは、Fig. 4-2e に示される乾燥の最終段階において観察される水相の拡がりの主な理由と考える。

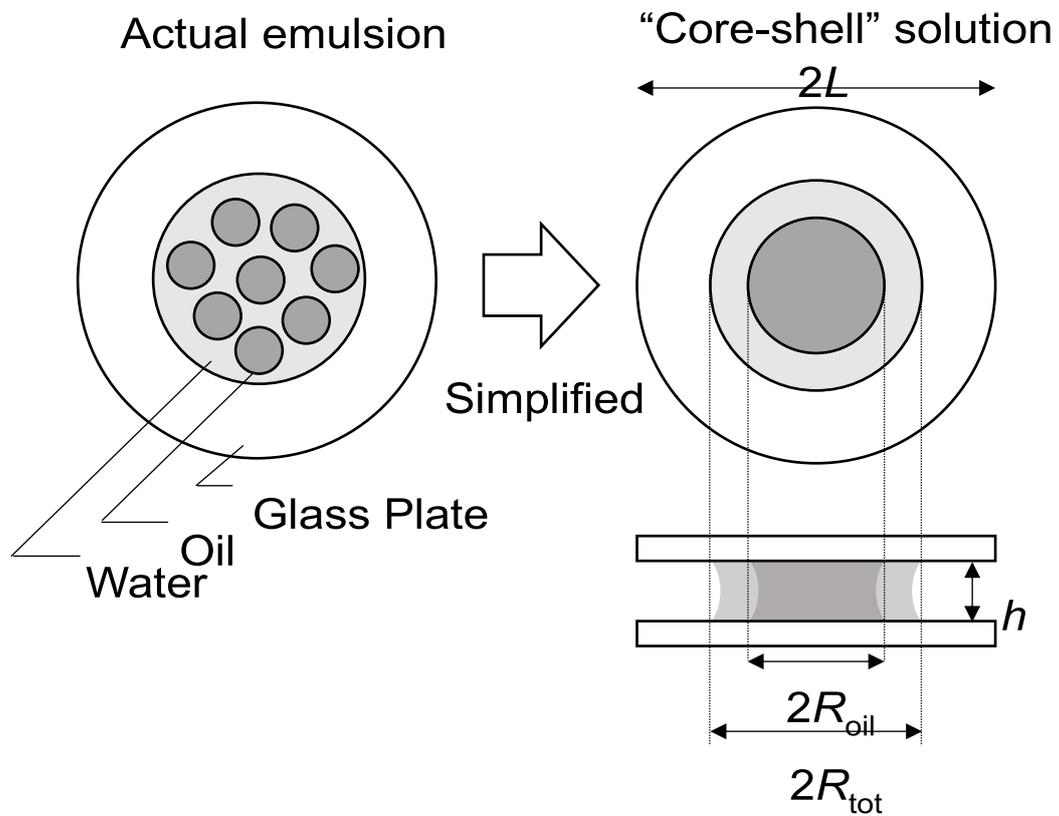


Fig. 4-10 schematic images of core-shell model in which an oil domain is covered by a water shell.

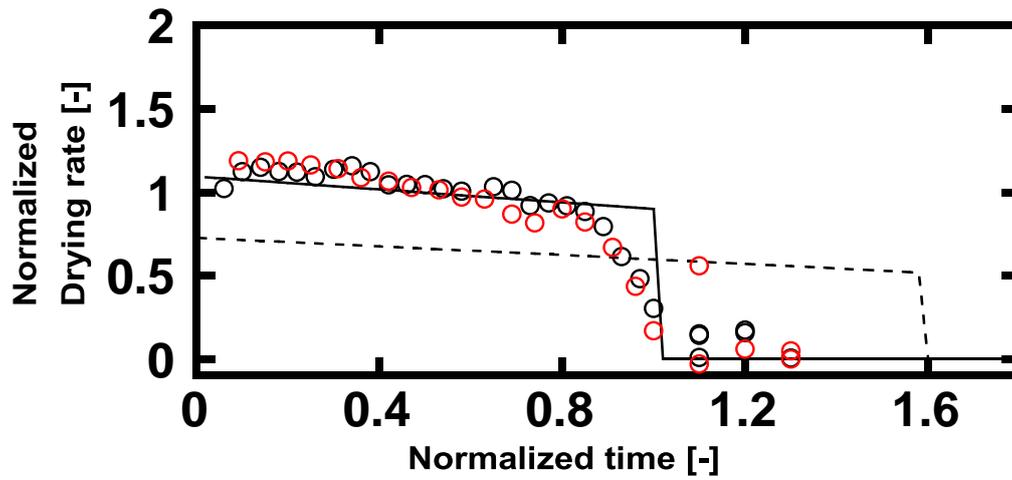


Fig. 4-11 Normalized drying rate ($-\frac{d\eta}{d\theta}$) was summarized by normalized time θ . Black and red circles indicate experimental data from 60 % RH and 80 % RH, respectively. Simulated results using eq. 4-2 are also shown as the solid (with a prefactor of 1.5) and the dashed (with a prefactor of 1) lines, respectively.

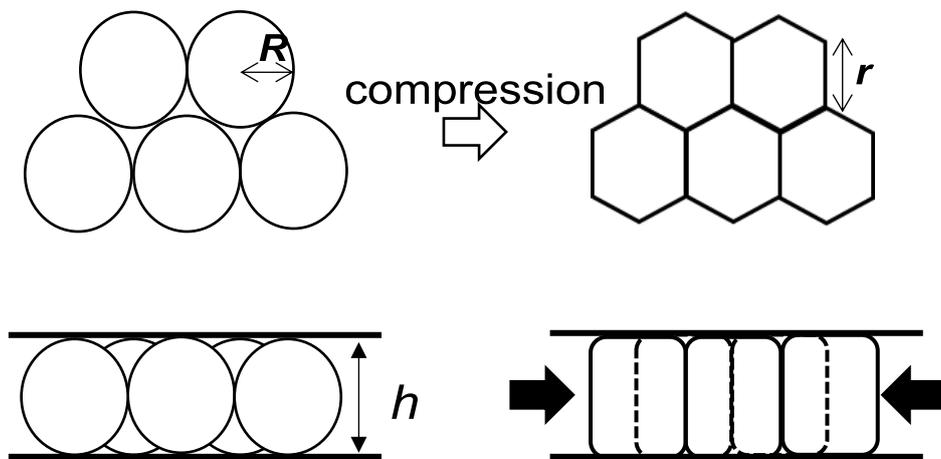


Fig. 4-12 Schematic images of compression of droplets between the two glass plates caused by drying.

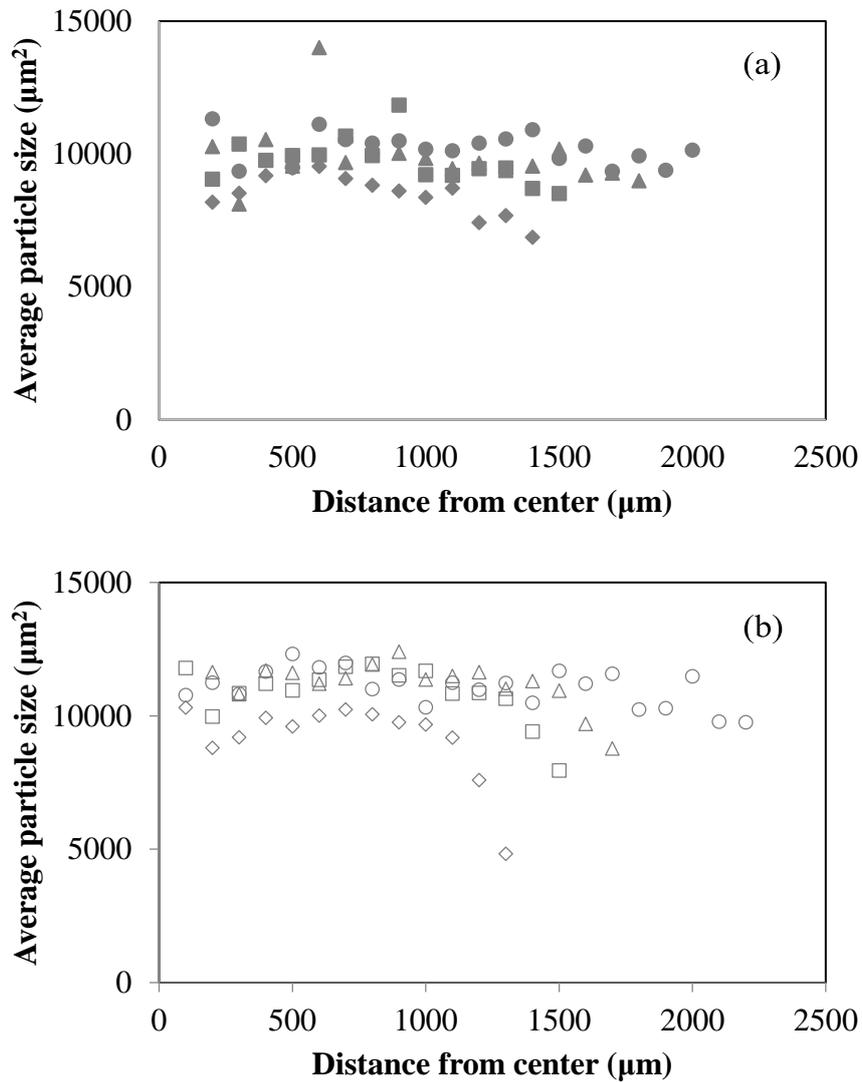


Fig. 4-13 Distribution of average areas of oil drops during drying. (a) dried at RH 60 % and (b) RH 80 %, respectively. In (a), solid circles, triangles, squares and diamonds represent the data at 2 min, 50 min, 80 min and 100 min, respectively. In (b), open circles, triangles, squares and diamonds represent data at 2 min, 120 min, 150 min and 190 min, respectively.

4.5. 結論

O/W エマルション中の水および揮発性油の乾燥を共焦点顕微鏡によって直接、同時に観察した。その結果から、油滴が揮発成分からなる O/W エマルションの乾燥でも、油滴が水相中に分散している場合は、水の乾燥は定率乾燥から減率乾燥へと進んでいくことが明らかとなった。また、定率乾燥期における水の乾燥速度は水蒸気の拡散に基づくと考えられる。定率乾燥期の無次元乾燥速度は油の揮発性には無関係であり、ほぼ同一であった。不揮発油の O/W エマルションの乾燥と異なり、乾燥過程において、油滴はほとんど合一することはなかったが、油相面積の減少速度は乾燥中に増加した。今回の実験方法では、油滴の変形による面積減少が起こるため、油滴の乾燥そのものの詳細な解析には不十分であった。しかしながら、乾燥過程で十分な水が乾燥表面に補給されない場合、油滴は圧縮され液滴表面において外気に直接さらされることで蒸発することが確認された。これまでの研究では、分散液滴からの乾燥は連続相への溶解と乾燥表面への拡散によって説明されてきたが、この連続相を介した機構での乾燥速度が連続相の乾燥速度よりも十分に遅い場合は、連続相を介した乾燥がほとんど観測されなくなり、分散液滴から直接外気に蒸発していく機構のみが観測されるようになると言える。今回の実験では水に対して溶解度が低いオクタンを揮発油として用いたため、乾燥初期における油相の乾燥はほとんど観測

できなかったが、酢酸エチル等のように水への溶解度がより高い溶媒を用いれば油滴が水よりも早く乾燥して、外気に直接曝される現象は見られないと推測される。化粧品に用いられる揮発油は、安全性の観点から比較的揮発性の低いものしか使えない。また、安定性の点から乳化粒子のクリーミングや沈降が起きないようにレオロジー特性を調整する。これは、分散液滴は乾燥中もエマルション内に分散していることを意味する。そのため、今回の条件は化粧品エマルションの乾燥にとって、より現実的な乾燥条件と考えられる。ただし、液滴の厚みという点では、化粧品の塗布時の厚みは数 10 μm とされているが、今回の実験系では初期の液滴半径は約 2 mm となり、実条件よりもはるかに厚い塗膜での結果ということになる。より薄い塗膜条件、例えば塗膜厚みが乳化粒子サイズと同程度であるような系での乾燥挙動については今後の課題である。

参考文献

1. Q. Shen, D. Wang, P. Spicer, Kinetics of Colloidal Templating Using Emulsion Drop Consolidation, *Langmuir*, 2007, 23, 12821-12826.
2. H. Miyazaki, S. Inasawa, Drying kinetics of water droplets stabilized by surfactant molecules or solid particles in a thin non-volatile oil layer, *Soft Matter*, 2017, 13, 8990-8998.
3. I. Aranberri, K. J. Berverly, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, How Do Emulsion Evaporate?, *Langmuir*, 2002, 18, 3471-3475.
4. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, P. Beaussoubre, K. Wong, Selective Retardation of Perfume Oil Evaporation from Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Either Surfactant or Nanoparticles, *Langmuir*, 2010, 26, 18024-18030.
5. I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, Evaporation Rates of Water from Concentrated Oil-in-Water emulsion, *Langmuir*, 2004, 20, 2069-2074.
6. J. H. Clint, P. D. I. Fletcher and I. T. Todorov, Evaporation rates of water from water-in-oil microemulsions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 5005-5009.
7. I. Aranverri, B. P. Binks, J. H. Clint and P. D. I. Fletcher, Retardation of oil drop evaporation from oil-in-water emulsions, *Chem. Commun.* 2003, 21, 2538-2539.
8. G. Guena, J. Corde, S. Fouilloux, J. –B. d’Espinose, F. Lequeux and L. Talini, Evaporation of an emulsion trapped in a yield stress fluid, *Eur. Phys. J. E*, 2009, 28, 463-468.
9. J. Wang, J. –B. d’Espinose, F. Lequeux and L. Talini, Retarded transfers of an emulsified two-component oil phase, *Phys. Rev. E*, 2011, 83, 031403
10. E. M. Nomena and K. P. Velikov, *Colloids and Surfaces A*, 2019, 568, 271-276.
11. 光井武夫編、新化粧品学 第2版, 2001.

12. B. P. Binks, J. Brown, P. D. J. Fletcher, A. J. Johnson, I. Marinopoulos, Jonathan M. Crowther and M. A. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 13270-13281.
13. B. P. Binks, P. d. I. Fletcher, A. J. Johnson, I. Marinopoulos, J. M. Crowther and M. A. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 21201.
14. Y. Akiyama, Y. Izumi, S. Nishijima, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2009, 43, 95-100.
in Japanese
15. K. P. Wittern, R. Brummer, *Study in Surface and Catalysis*, 2001, 123, 1031.
16. I. Kaneda, T. Yanaki, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2002, 30, 89.
17. Y. Akiyama, Y. Tsuruda, S. Takeda, Y. Izumi, S. Nishijima, Application feelings of skin care products and their rheological properties, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2006, 34, 171.
18. A. Nakamura, A. Sogabe, A. Machida, I. Kaneda, Novel attempt for quantitative sensory evaluation of cosmetics using the Nutting parameters, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2009, 37, 247.
19. A. Nakamura, A. Sogabe, A. Machida, I. Kaneda, Development of cosmetic formulations using rheological properties – Generation of new aqueous thickeners and novel attempt for quantitative sensory evaluation, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2013, 41, 209.
20. A. Ishikubo, A. Noda, Frictional behaviors during application of lotions by use of a novel friction meter and evaluation of tactile feeling, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 2009, 43, 171-176.
21. K. Hasegawa, S. Inasawa, Kinetics in directional drying of water that contains deformable non-volatile oil droplets, *soft Matter* 2017, 13, 7026-7033.
22. W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 94th

edn, 2013.

5 章. 油層下の水の乾燥に与える保湿剤の影響

5.1. 緒言

これまでに、水中油型(O/W)エマルションからの水の乾燥についてはいくつもの報告がある。Arranberri らは希薄な O/W エマルションの連続相からの水の揮発速度は純水のそれと同一であると報告している⁽¹⁾。さらに彼らは濃縮エマルションが乾燥する際の律速段階について3つの場合を考えた⁽²⁾。一つ目は蒸気の停滞層(stagnant layer)が厚い条件下で蒸気層での拡散によって乾燥速度が制御される場合である。この場合は、蒸気拡散が律速段階となる。二つ目は、蒸気滞留層が薄く油滴が安定である場合で、水の蒸発に比べてエマルション表面への水の輸送が追い付かず、連続相における流れが律速となって乾燥速度が低下する。三つ目は、油滴が圧縮に対して不安定な場合で、乾燥過程で油滴が合一し、エマルション表面で油膜が形成するため水の蒸発が妨げられる状態である。長谷川らは共焦点顕微鏡観察による乾燥中のエマルション状態の直接観察を行い、これらの律速段階が乾燥の進行とともに変化していくことを確認した⁽³⁾。

一方で、分散相からの揮発については近年、報告が増えてきている^{(1),(4)-(7)}。分散相からの揮発メカニズムは連続相への相間移動、連続相内での拡散、エマルション表面からの蒸気層への拡散によって進行すると考えられている。Arranberri らは制御されたガスフロー内での揮発油を含む O/W エマルションの乾燥速度を評

価した⁽¹⁾。その結果、水への溶解度が低い油ほど、油の乾燥速度が遅くなることを見だし、エマルション表面の水膜内での油の拡散が乾燥機構に参与していると考えた。宮崎らによる W/O エマルションの顕微鏡観察に基づく乾燥速度結果も水の油相内での拡散が律速段階であることを支持している⁽⁶⁾。Clint らは重量法を用いて高濃度の活性剤によるナノメートルスケールの微細な油中水型(W/O)エマルションの乾燥速度を評価した。その結果、W/O エマルション中の水の揮発速度は微細な液滴の油中拡散が支配要因だとした⁽⁷⁾。連続相からの乾燥に関しては、分散相に対して連続相が十分多い場合は、基本的に気相中での蒸気拡散支配である^{(1),(3),(8)}。しかし、分散油滴が変形するほどに密に詰まっている場合は、変形した分散油滴によって連続相の乾燥速度は抑制される^{(2),(3),(8)}。乾燥によって分散油滴が圧縮されていくとき、油滴表面にかかる圧縮圧が臨界分離圧を超える場合は、エマルション滴表面の乳化液滴が合一しエマルション表面に油膜を形成する⁽⁹⁾。Goavec らは、合一によって形成される油膜によって、O/W エマルションの乾燥速度が低下すると報告している⁽¹⁰⁾。エマルションの乾燥は、様々な物質移動の形態が関与した動的現象と言える。これらの既往研究は、水/活性剤/油 1 種類のみのも単純系でなされている。第 3 成分が添加された時の影響についてはほとんど検討されておらず、どういった物質移動段階が影響を受けるのかについては分かっていない。

産業製品においては水中に様々な添加物がしばしば溶解される。化粧品においては肌の乾燥を防ぐためにグリセリンやポリオキシエチレン、多糖類などの保湿剤が添加される⁽¹¹⁾。そういった保湿剤の中には油にも水にも任意に混和するエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドジメチルエーテル(EPDME)がある^{(12),(13)}。シヨ糖などの水溶液の乾燥については研究があるが⁽¹⁴⁾、このような両親媒性の保湿剤を含んだ W/O エマルションの乾燥に関する研究は残念ながらまだ見られない。両親媒性物質は、油/水相分離系において各相に分配されるが、乾燥が進むことで濃縮され、油水相における分配量は変化するため相間移動をすることが考えられる。油水相間の移動の速度論的研究は抽出プロセスの分野ではさかんになされており、Gassin らは、水中の活性剤が油相に移動することやその移動速度が活性剤の種類に依存することを報告している⁽¹⁵⁾。また、分散液滴の動的界面張力の変化から、液液界面における活性剤分子の吸脱着が平衡条件とは異なることを示した⁽¹⁶⁾。抽出に関わる物質移動の速度論的研究としては、他にも一つの液滴からの抽出挙動の解析や相間移動による液滴周囲の流れの観察から巨視的な移動速度を求める研究がある⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。さらに、近年では、気液界面および液液界面における活性剤分子の局所的な分配や構造について中性子散乱⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾や X線散乱⁽²¹⁾、⁽²²⁾によって計測されている。しかしながら、こういった抽出に関する研究は不揮発条件でなされており、乾燥過程での抽出、相間移動についての研究はほとんど

見られない。本研究では、W/O エマルションにおいて分散水滴からの水の乾燥に保湿剤や両親媒性物質がどのように影響するかについて研究を開始した。はじめに3章および4章で行った溶液を挟み込む方法で試したが、油のガラス板への濡れが良すぎたため安定した溶液の保持が難しく断念した。このためマイクロな観察法ではなく、エマルションが相分離系である性質を利用し、バルクでの乾燥実験で検討を行うこととした。具体的には、二層分離の状態では油膜が水の上に形成しているバルク溶液を用いて水の乾燥挙動を検討した。本章では、W/O エマルションからの水の乾燥について研究を行うに先立ち、保湿剤を含む油水二層分離系からの水の乾燥機構について明らかにすることを目的とした。

5.2. 実験

油相としてセバシン酸ジイソプロピル(日本精化、99%)を選択し、油/水界面を明瞭にするために Sudan III (富士フィルム和光純薬、99+)を事前に油に溶解させた。保湿剤としてグリセリン (阪本薬品工業、99+)、平均分子量 600 のポリオキシエチレン(POE)(富士フィルム和光純薬、99+)を用いた場合、Fig. 5-1 に示すように油/水界面は大きく屈曲し界面位置ごとに油層厚みが異なり、水の乾燥速度に影響するため 0.1 mM のポリオキシエチレンラウリルエーテル (C12EO30、POE 付加モル数 30、日本エマルジョン)水溶液に保湿剤を溶解して水相とした。

EPDME の場合は、C12EO30 を添加せずとも界面が平坦であったためイオン交換水に EPDME を溶解して水相とした。各保湿剤は精製せずに使用した。EPDME には EPDME (9/2) (POE 付加モル数 9、POP 付加モル数 2、分子量 $M_w = 500$) および EPDME (14/7) (POE 付加モル数 14、POP 付加モル数 7、 $M_w = 1000$) の 2 つの EPDME (日本精化) を使用した。

乾燥実験には内径 32.5 mm、高さ 73.5 mm の円筒状ガラス容器を用いた。Fig. 5-2 のように 3.25 g の保湿剤を 6.2 g の水に予め溶解させ、水相上に油を 1.4 g、2.0 g および 2.8 g 加えた後、一旦容器を密閉し 50 °C で一晩静置した。この静置は、初期状態を平衡状態に近づけるために行った。その後、容器を開放し、50 °C での重量変化を電子天秤にて測定し、測定データは RS232 インターフェースを介して接続されたデータロガーに記録した。今回用いた油と保湿剤はいずれも 50 °C では揮発しないことを事前に確認しており、実験中の重量減少は水の蒸発によるものである。乾燥過程での容器の側面写真を撮り、油相と水相との間の体積比を評価した。測定した体積比から油相 (上層) と水相 (下層) の体積を算出し、各相に溶解している保湿剤量を求めた。



Fig. 5-1 Photo images of samples with EPDME (left) and without EPDME (right). Oil amount is 2.8 g. Oil was dyed by Sudan III.



Fig. 5-2 Photo images of the initial samples before drying. The amount of oil is 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g from left to right, respectively. The oil phase was dyed by Sudan III.

平衡状態における EPDME の油/水間での分配比(K_d)を求めるために、各相の体積を、水、油及び保湿剤の混合物における各相の高さから算出した。分配比評価時の試料は油 2.8 g、保湿剤 3.25 g、水 0.1 g ~ 6.5 g を容器に入れ、50 °Cで一晩攪拌した後、遠心分離によって 2 相に分離し、50 °Cでさらに 1 日保存することで調

製した。水相への油の溶解、油相への油の溶解は微量であるとして各相の体積増加分から EPDME の溶解量を求めた。

EPDME 濃度の異なる EPDME 水溶液および EPDME 油溶液の密度を 30 mL メスフラスコ中の溶液重量を計測することで求めた。

EPDME 水溶液および EPDME 油溶液の粘度はレオメーター (MCR-302、Anton Paar) にてせん断速度-せん断応力曲線を測定することで求めた。

5.3. 結果

油/水/保湿剤の 3 成分系の乾燥過程の写真を Fig. 5-3, 5-4 (EPDME (9/2)試料)、Fig. 5-5, 5-6 (EPDME (14/7)試料)、Fig. 5-7 (POE 試料)、Fig. 5-8 (グリセリン試料) に示す。POE およびグリセリンは乾燥が終了しても 2 層に分離したままであったが、EPDME はどちらも最終的には油水が混ざり合い 1 相となった。次に、Figs. 5-9, 5-10 に EPDME 試料の乾燥過程における水重量変化を示している。また、重量変化の時間差分から乾燥中の水の蒸発速度変化を Fig. 5-11 および Fig. 5-12 に示す。いずれの場合も乾燥初期において定率乾燥期が明確に存在していた。EPDME (9/2)試料の定率乾燥期の水の乾燥速度は、油分量がそれぞれ 1.4 g、2.0 g および 2.8 g の条件に対して、 6.0×10^{-4} g/min、 4.6×10^{-4} g/min および 5.5×10^{-4} g/min であった。EPDME (14/7)試料では、それぞれ 5.8×10^{-4} g/min、 3.8×10^{-4}

4 g/min 、 $4.1 \times 10^{-4} \text{ g/min}$ であった。これらの試料の定率乾燥時の乾燥速度に大きな差はないが、保湿剤を含まない試料の乾燥(Fig. 5-13)では乾燥速度は油分量が $1.4 \text{ g} \sim 2.8 \text{ g}$ の範囲内では、いずれも約 $9.5 \times 10^{-4} \text{ g/min}$ であり、EPDME 試料の約 2 倍の速さであった。水層上に油がない場合、つまり水のみの場合には乾燥速度はさらに速く、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ g/min}$ であった。次に POE 試料の時間に対する重量変化を Fig. 5-14 に示す。定率乾燥期の乾燥速度は、油分量の少ない順に、 $9.4 \times 10^{-4} \text{ g/min}$ 、 $9.0 \times 10^{-4} \text{ g/min}$ および $8.4 \times 10^{-4} \text{ g/min}$ である。Fig. 5-15 に、 2.8 g の油が水層上に存在する場合の含水比に対する乾燥速度を示す。EPDME (9/2) 試料と EPDME (14/7) 試料の乾燥挙動は類似しており、POE 試料と保湿剤なし試料での乾燥挙動も同様に類似している。EPDME の場合、乾燥速度は含水比 0.3 で減少し始めるが、POE および油がない場合の乾燥速度は含水比 0.2 で急速に低下する。油分量が 1.4 g の場合の乾燥速度の変化を Fig. 5-16 に示す。油分量 2.8 g の場合のように、POE 試料および保湿剤なし試料は同様の乾燥挙動を示し、EPDME 試料の乾燥挙動も同様である。一方、全ての乾燥速度は含水比 0.4 で減少し始めた。EPDME 試料は水または油のいずれかと共存する場合、任意の混合比で水または油に溶解することが知られている。しかし、EPDME、水および油を含む 3 成分系では、混合物は必ずしも完全に相溶しない。Fig. 5-17 に示すように上層の厚みは乾燥初期はほとんど変化しないが、下層の水の蒸発

が進んでいくと EPDME 試料では増加していき、POE およびグリセリン試料ではやや減少した。EPDME と油分量を一定とした場合の平衡系での EPDME の油-水間の分配係数を(K_d)を Fig. 5-18 に示す。 K_d は以下のように油相と水相との間の EPDME 濃度の比として $K_d = c_o/c_w$ と表す (c_o および c_w は、それぞれ上部油相および下部水相の EPDME 濃度)。EPDME (14/7)系の K_d は、いずれの含水比においても EPDME (9/2)系よりも大きい。どちらの EPDME 系でも K_d は含水比が 0.2 より大きいときは一定であるが、含水比が 0.2 より小さいと増加する。含水比が 0.05 未満である場合、全ての成分が混ざり合い均一な 1 相を形成する。次に、乾燥過程における油層厚みの変化を Fig. 5-19 に示す。EPDME 試料では、油層体積は含水比が 0.2 未満で増加するが、POE 試料の場合、油層体積は含水比が 0.02 未満で減少した。

EPDME の油溶液および水溶液の密度を Fig. 5-20 に示す。油溶液については EPDME との混合比に対して密度は線形和の関係であった。水溶液密度は、EPDME(9/2)および EPDME(14/7)ともに EPDME 比が 0.7 で極大値をとった。

EPDME 濃度による油溶液および水溶液の粘度変化は Fig. 5-21 のようであった。油溶液は EPDME 濃度が上昇するに従って粘度は単純増加したが、水溶液では EPDME 比が 0.8~0.9 あたりに粘度の極大値を表した。また、EPDME(14/7)系の方がより高い粘度を示し、高濃度域ではその差がより大きくなっていった。



Fig. 5-3 Images of EPDME (9/2) sample during drying. The oil amount was 2.8 g. Images were taken at 0 min, 5475 min, 8946 min, 12875 min and 14697 min from left to right. The height of vessel is 73.5 mm.



Fig. 5-4 Enlarged images of EPDME (9/2) sample after 8946 min, 12875 min and 14697 min from left to right.



Fig. 5-5 Images of EPDME (14/7) sample during drying. The amount of oil was 2.8 g. Images were taken at 0 min, 5475 min, 8946 min, 12875 min and 16994 min from left to right. The height of vessel is 73.5 mm



Fig. 5-6 Enlarged images of EPDME (14/7) sample after 8946 min, 12875 min and 16994 min from left to right.

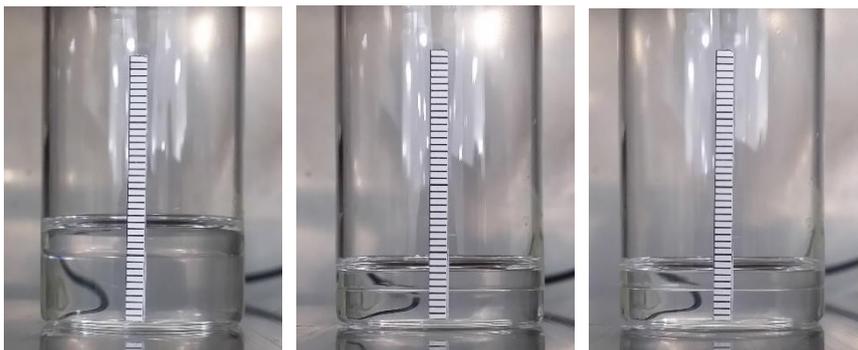


Fig. 5-7 Images of POE sample during drying. The oil amount was 2.8 g. Images were taken at 0 min, 9099 min and 14422 min. The ruler scale shows 1 mm increments.

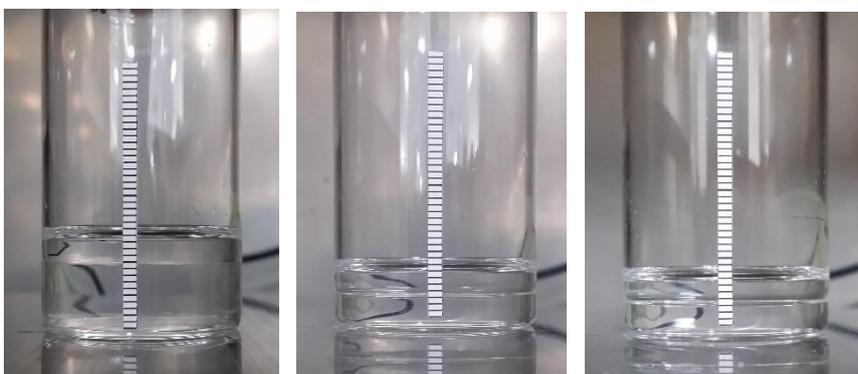


Fig. 5-8 Images of glycerin sample during drying. The oil amount was 2.8 g. Images were taken at 0 min, 8629 min and 15804 min. The ruler scale shows 1 mm increments.

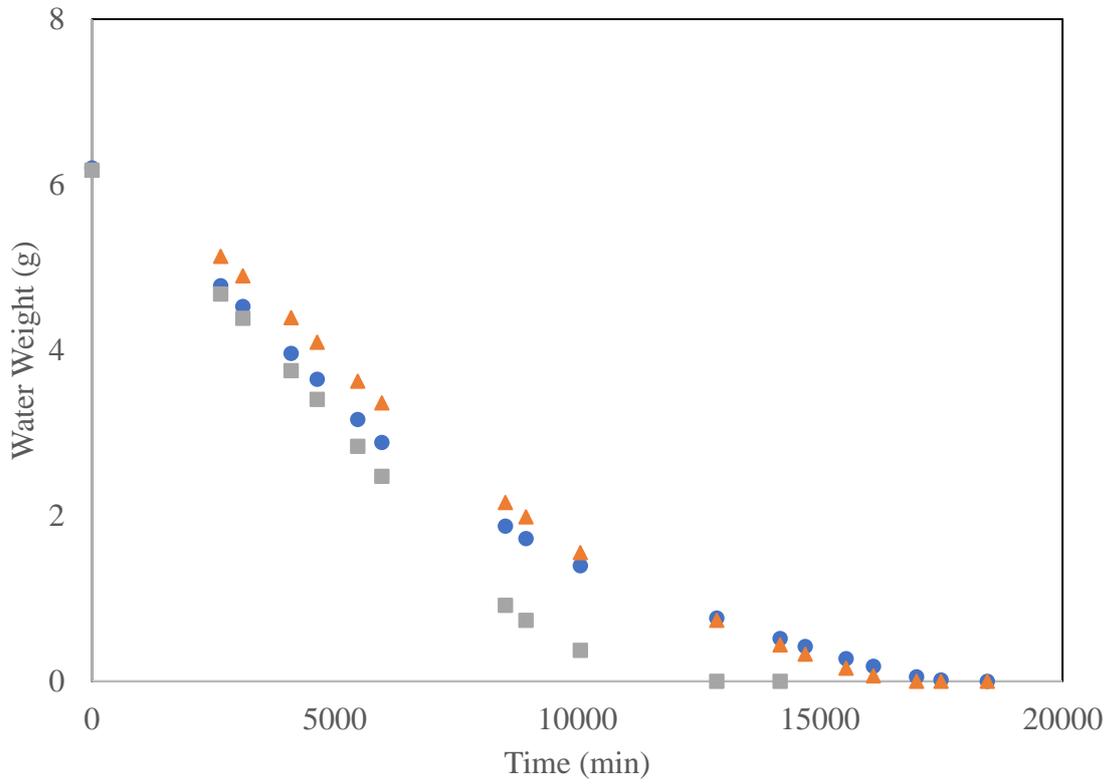


Fig. 5-9 Water weight loss for EPDME (9/2). Circle, triangle and square symbols represent the oil amount of 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g, respectively.

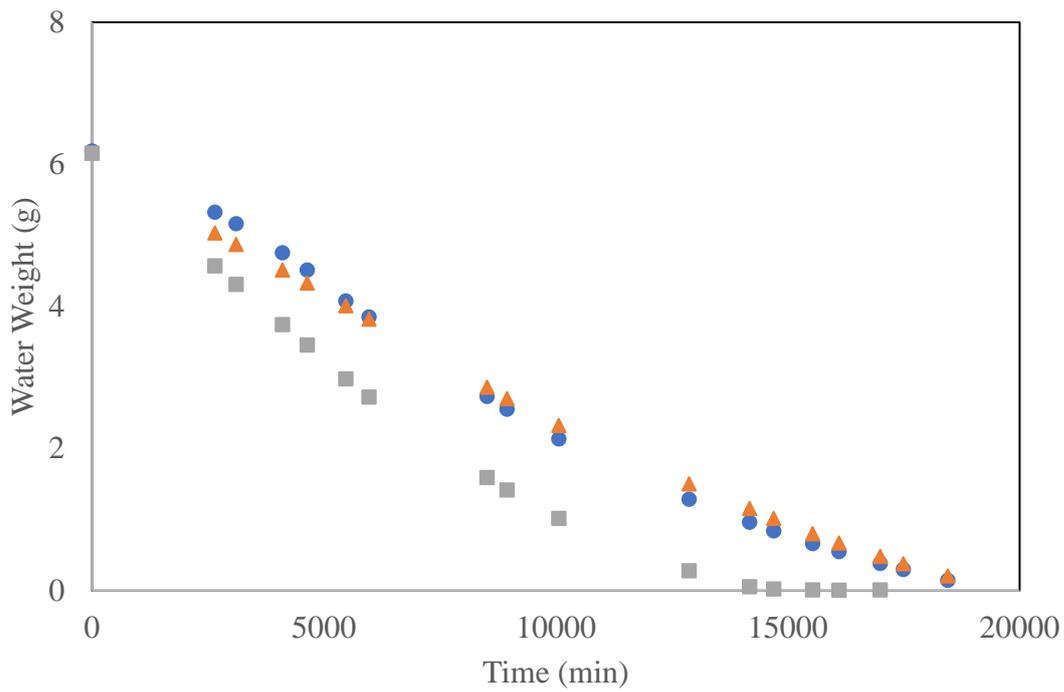


Fig. 5-10 Water weight loss for EPDME (14/7). Circle, triangle and square symbols represent 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g of oil amount, respectively.

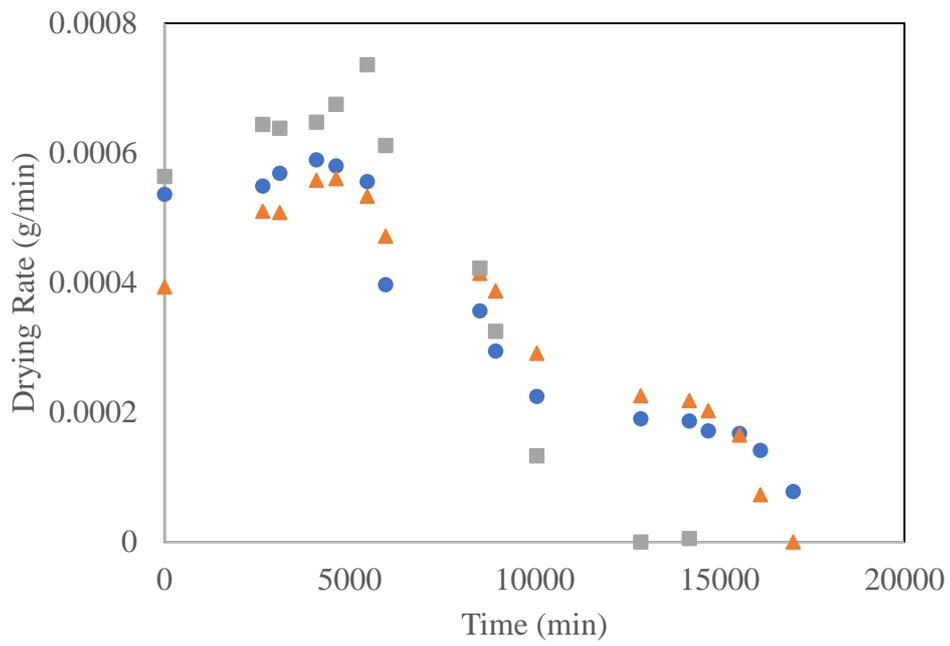


Fig. 5-11 Time lapses of drying rates in EPDME (9/2) samples. Circle, triangle and square symbols represent oil amount of 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g, respectively.

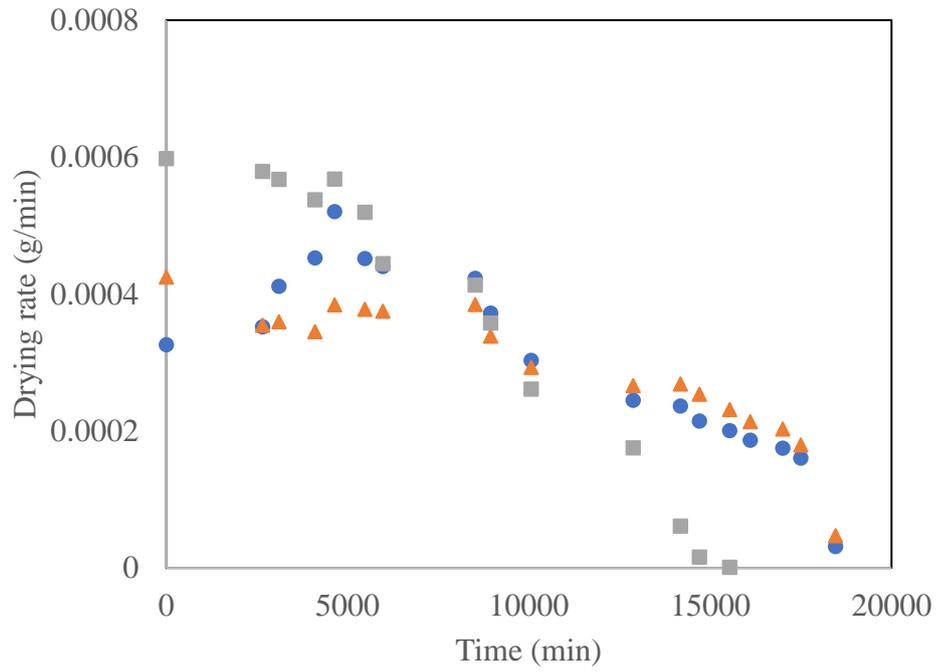


Fig. 5-12 Time lapses of drying rates for EPDME (14/7) samples. Circle, triangle and square symbols represent samples with 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g of oil, respectively.

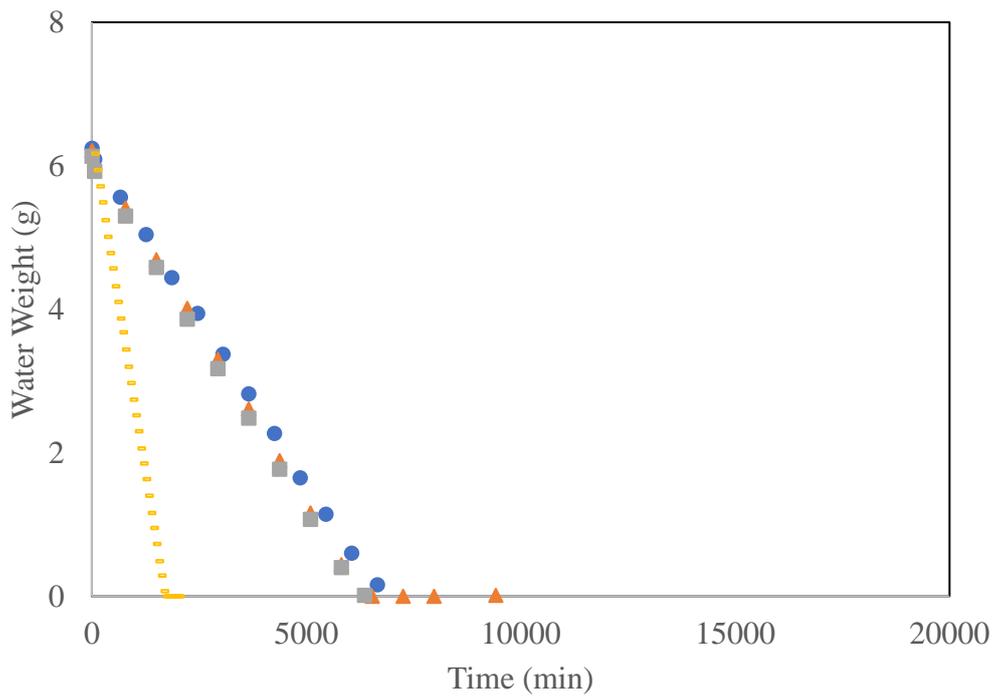


Fig. 5-13 Weight loss curve for water without humectant. Circle, triangle and square symbols represent 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g of oil, respectively. Bars represent water loss from pure water without oil layer.

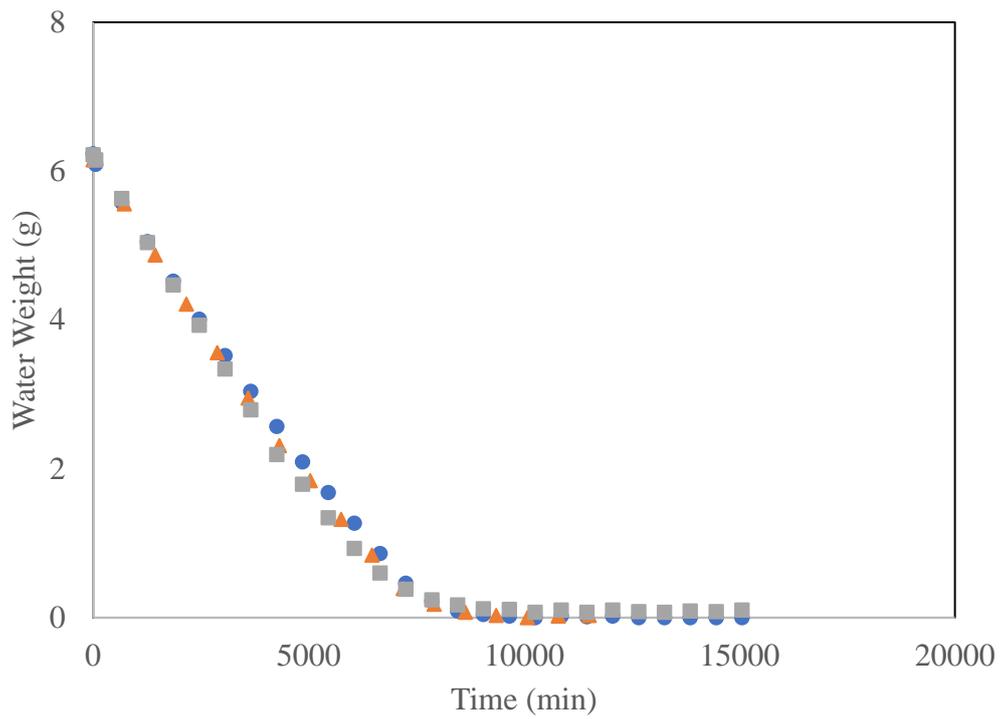


Fig. 5-14 Water weight loss for POE. Circle, triangle and square symbols represent 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g of oil, respectively.

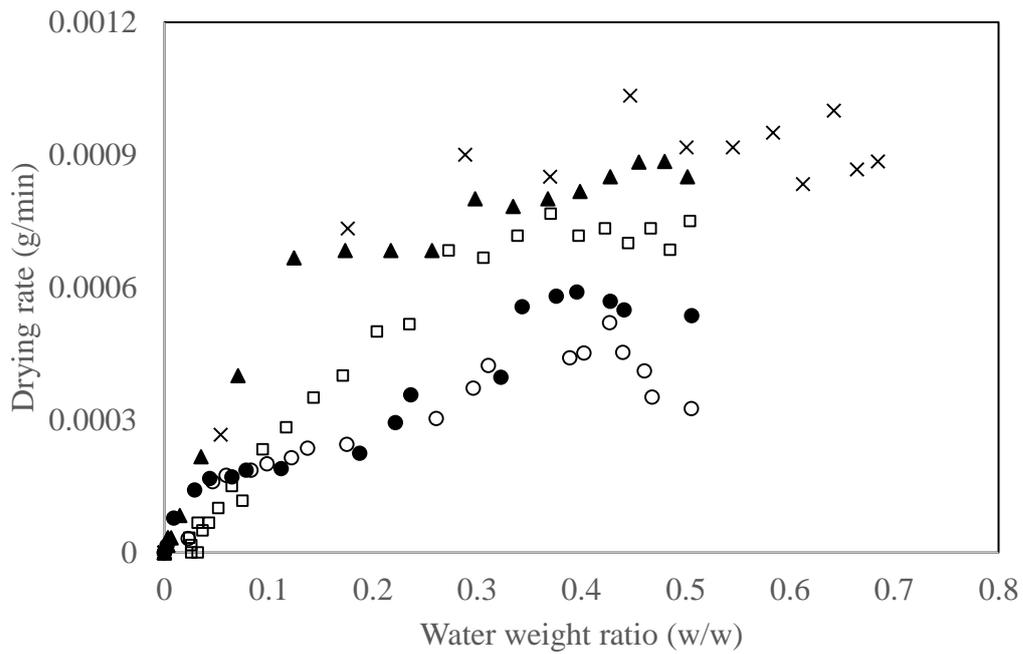


Fig. 5-15 Drying rates of water under 2.8 g of oil. Solid circles, open circles, triangles, squares, and crosses represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), POE, Glycerin and without humectant, respectively.

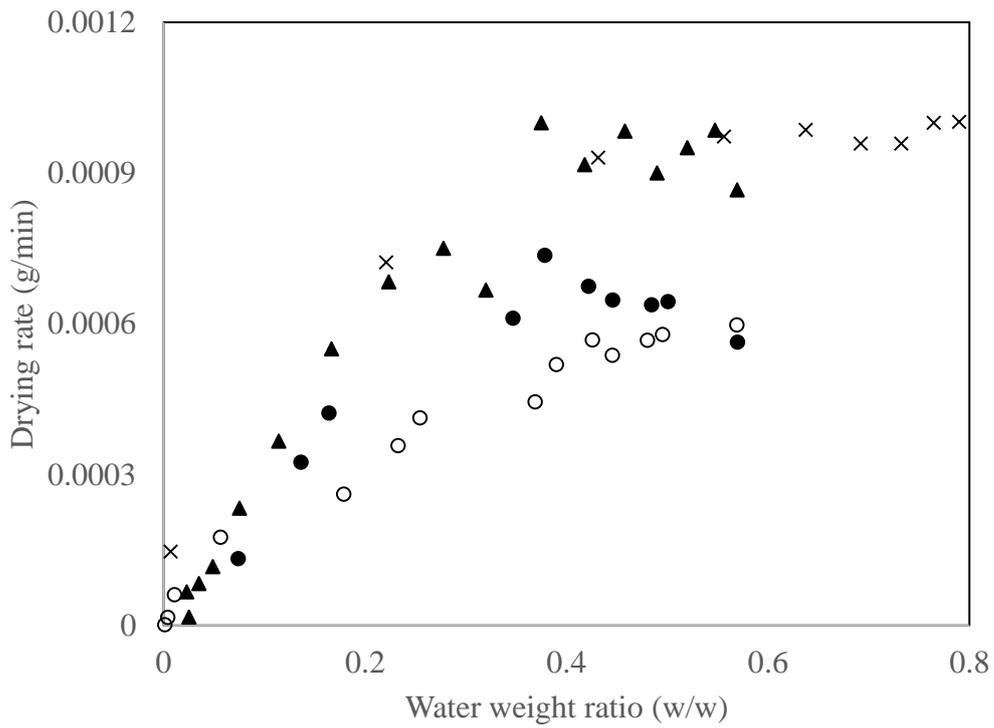


Fig. 5-16 Drying rates of water under 1.4 g of oil. Solid circle, open circle, triangle, and cross symbols represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), POE and without humectant, respectively.

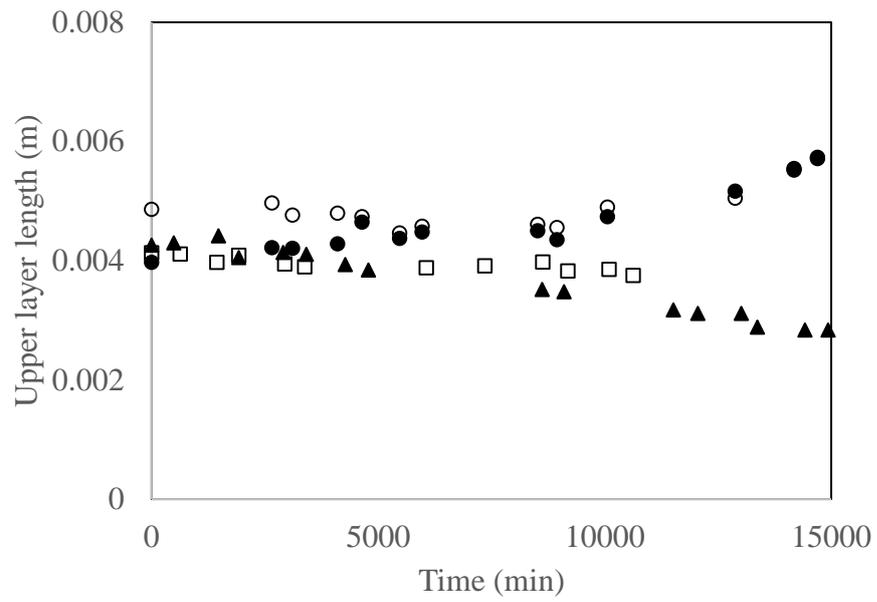


Fig. 5-17 Oil layer thickness during drying. The amount of oil is 2.8 g. Solid circle, open circle, triangle and square symbols represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), POE and glycerin, respectively.

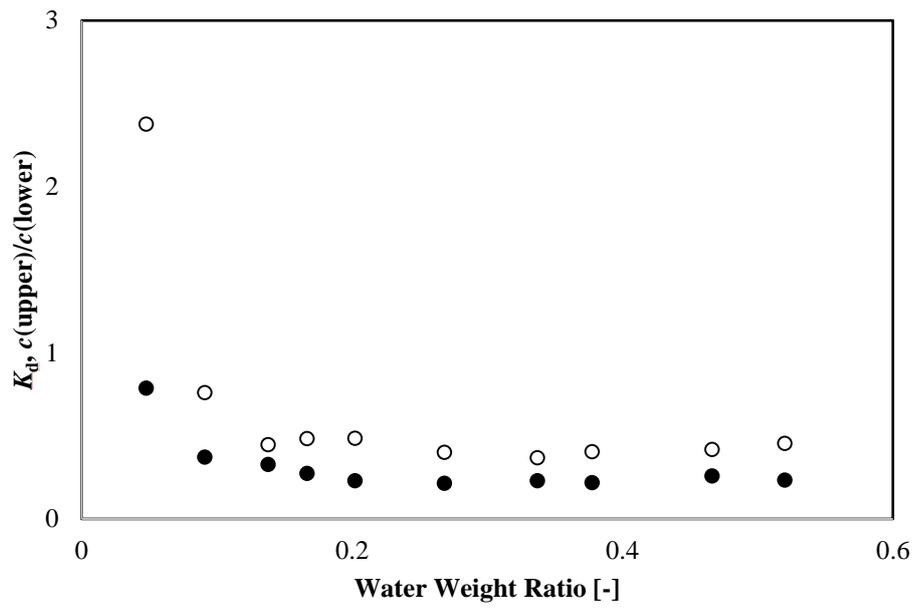


Fig. 5-18 The Distribution coefficient of EPDME when 2.8 g of oil, 3.2 g of EPDMEs and water keep equilibrium. The Closed circle (●) and open circle (○) represent EPDME (9/2) and EPDME (14/7), respectively.

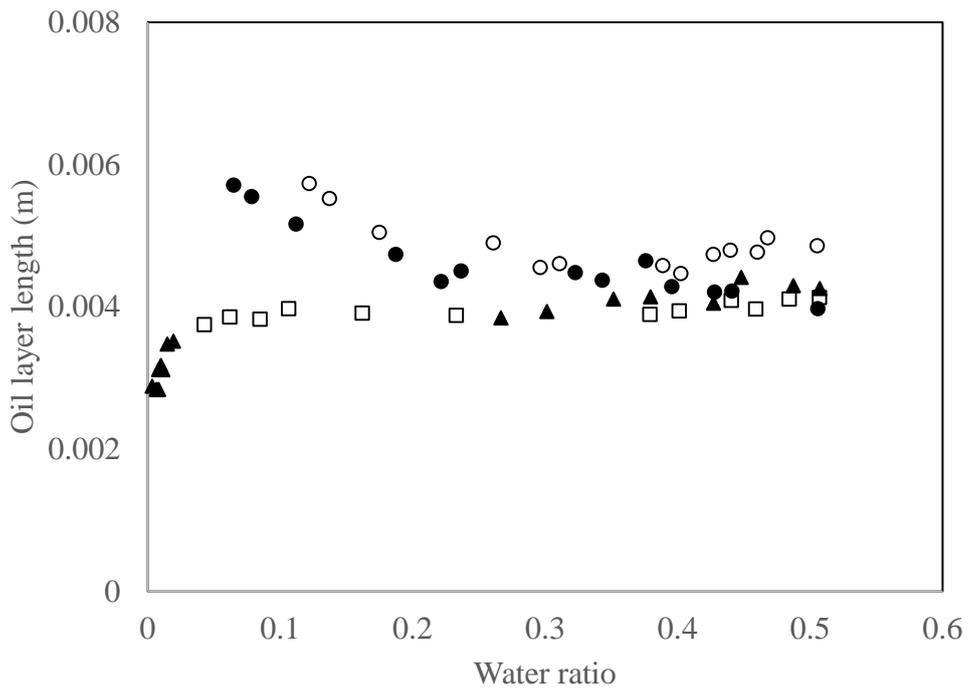


Fig. 5-19 Dependence of oil phase volume during drying. The oil amount is 2.8 g. Solid circle, open circle triangle and square symbols represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), POE and glycerin, respectively.

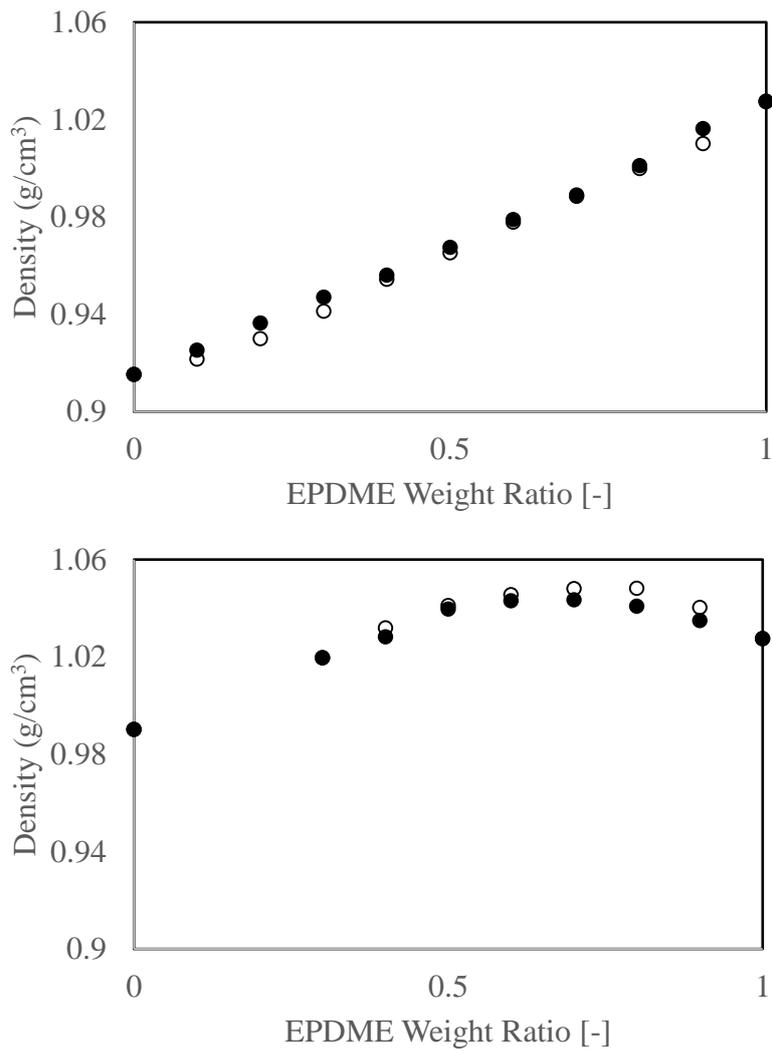


Fig. 5-20 Density of EPDME solutions in oil (top) and water (bottom) at 50 °C. Closed circle (●), open circle (○) represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), respectively.

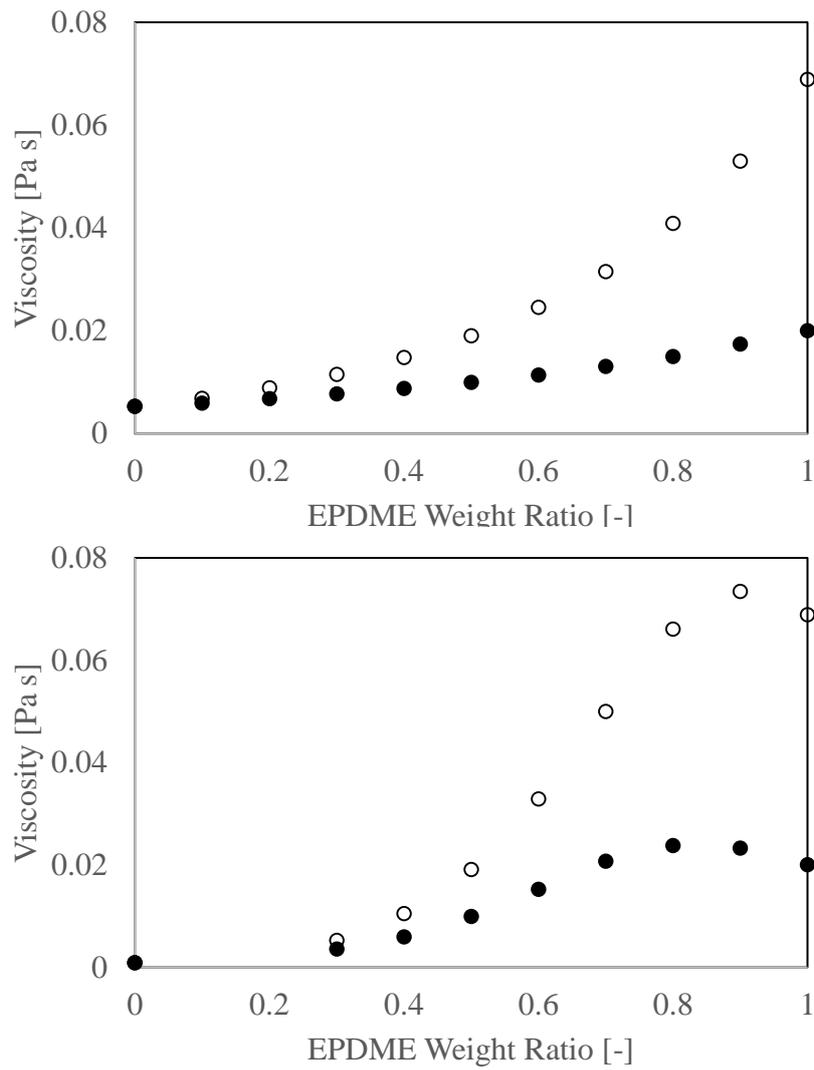


Fig. 5-21 Viscosity of EPDME solutions in oil (top) and water (bottom) at 50 °C. Closed circle (●), open circle (○) represent EPDME (9/2), EPDME (14/7), respectively.

5.4. 考察

5.4.1. 水、POE、グリセリン系の乾燥速度

油層なしの場合の水の蒸発は 3.8 mg min^{-1} で一定であった。このときの蒸発は容器内での水蒸気拡散支配だと考えると、蒸発速度は $SD\Delta C/L$ と概算される。ここで S は気/水界面の表面積、 D は水蒸気の空気中での拡散係数、 ΔC は水面とバルク気相間の水蒸気濃度差、 L は容器内での気相長さを表す。50°Cでの飽和水蒸気圧が $1.23 \times 10^4 \text{ Pa}$ ⁽²⁴⁾であることから飽和水蒸気濃度は $8.2 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ と求められる。水蒸気の拡散係数については 20°Cでの文献値である $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とした⁽²³⁾。 S および L については実験条件から $8.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ および $6 \times 10^{-2} \text{ m}$ とした。恒温槽内の水蒸気濃度はほぼ 0 とみなして、水の乾燥速度を見積もると凡そ 2 mg min^{-1} となる。実測値は 3.8 mg min^{-1} であり、概ね一致した値といえる。以上のことから油層なしの場合の水の蒸発速度は容器内での水蒸気拡散律速と考えられる。

純水の上に油層が存在する場合の水の乾燥速度は油層なしの場合の 1/4 程度であり、油層の存在によって乾燥速度が抑えられている。また、Fig. 5-15 に示されるように POE やグリセリンといった保湿剤の存在は乾燥速度にほとんど影響していない。特に乾燥初期の定率乾燥期における乾燥速度は、保湿剤なしの場合と比べて同等であった。一方で、EPDME を添加した場合は、明らかに乾

燥速度は低下した。また、油層厚みの点では、POE およびグリセリン添加試料では、乾燥が進み含水量が低下すると、少し油層厚みが減少した。平衡系での実験でも水分比が低い、つまり水相の保湿剤濃度が非常に高い領域では油層厚みは減少することが確認された。これらの結果は、POE およびグリセリン濃度が高い場合、油分の一部が水相に溶解することを示唆している。また、油層厚みが減少しているにも関わらず、乾燥速度は低下しており、水分子の油中拡散以外の要因が乾燥過程に影響していると考えられる。

油／水分離系の乾燥は Fig. 5-22 に示すような 4 段階にて進行すると考えられる^{(5), (6)}。各ステップは、①水相から油相への水の溶け込み、②油／水界面から乾燥表面への油相中における水の拡散移動、③表面からの水の蒸発、④気相への水蒸気の拡散である。この中で、他よりも著しく遅い段階がある場合、それが乾燥の律速段階となる。ステップ①は溶解現象であるため、その溶解速度は飽和濃度(C_{w_sat})と界面濃度(C_{w_0})の差に比例する。したがって溶解流速(J_{diss})は以下のように表される。

$$J_{diss} = k_{diss}(C_{w_sat} - C_{w_0}) \quad (5-1)$$

ここで k_{diss} は溶解速度定数を表す。次にステップ②は油中の拡散移動であり、Fick の拡散方程式に従い、拡散流束(J_{diff})は濃度勾配に比例するため、次のように表される。

$$J_{diff} = \frac{D_{w_oil}}{l_{oil}}(C_{w_l_{oil}} - C_{w_0}) \quad (5-2)$$

D_{w_oil} は油中での水の拡散係数、 l_{oil} は油相厚み、 C_{w_loil} は油相表面での水濃度を表す。ステップ③の表面からの水の蒸発については、気／油界面における平衡時の水蒸気濃度 C_{wv_eq} は $C_{wv_eq} = H C_{w_loil}$ となり (H は定数)、蒸発流束 J_{vap} は C_{wv_eq} と実際の表面水蒸気濃度 C_{wv_surf} の差に比例することから以下のように表される。

$$J_{vap} = k_{vap}(H C_{w_loil} - C_{wv_surf}) \quad (5-3)$$

ここで k_{vap} は蒸発速度定数とする。さらに表面から十分に離れた気相の水蒸気濃度を $C_{wv_∞}$ とすると気相での水蒸気の拡散流束 J_{air} は次のように表される。

$$J_{air} = h(C_{wv_surf} - C_{wv_∞}) \quad (5-4)$$

h は物質輸送係数を表す。定常状態においては、これらの4つの流束は等しくなるため、式5-1~5-4を解くと C_{wv_surf} 、 C_{w_loil} 、 C_{w_0} はそれぞれ以下のように表すことが出来る。

$$C_{wv_surf} = \frac{k_{vap} H C_{w_loil} + h C_{wv_∞}}{k_{vap} + h} \quad (5-5)$$

$$C_{w_loil} = \frac{\left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}}\right) C_{w_0} + Q C_{wv_∞}}{\left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}}\right) + QH} \quad (5-6)$$

$$C_{w_0} = \frac{k_{diss} \left(\left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}} \right) + QH \right) C_{w_sat} + \left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}} \right) Q C_{wv_∞}}{k_{diss} \left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}} \right) + \left(\frac{D_{w_oil}}{l_{oil}} \right) QH + QH k_{diss}} \quad (5-7)$$

ここで、 $Q = k_{vap} h / (k_{vap} + h)$ とする。 $J_{diss} = J_{diff} = J_{vap} = J_{air}$ であるので、全体の乾燥流束 J_{evap} は式5-1から5-4のいずれかに式5-5, 5-6, 5-7を代入して整理すると次のようになる。

$$J_{\text{evap}} = \frac{C_{w_sat} - \left(\frac{1}{H}\right)C_{wv_∞}}{k_{\text{diss}}^{-1} + \left(\frac{D_{w_oil}}{l_{\text{oil}}}\right)^{-1} + (Hk_{\text{vap}})^{-1} + (Hh)^{-1}} \quad (5-8)$$

式 5-8 中、油層厚みに関係している部分とそれ以外を分けて整理すると J_{evap} は次のように表される。

$$\frac{1}{J_{\text{evap}}} = \frac{1}{\Delta C_1} \left[\frac{l_{\text{oil}}}{D_{w_oil}} + A \right] \quad (5-9)$$

ここで $A = k_{\text{diss}}^{-1} + (Hk_{\text{vap}})^{-1} + (Hh)^{-1}$ 、 $\Delta C_1 = C_{w_sat} - (1/H)C_{wv_∞}$ とした。 A および ΔC_1 が一定であるならば、 $1/J_{\text{evap}}$ は油相厚みに比例するはずである。油層厚みと $1/J_{\text{evap}}$ の関係を Fig. 5-23 に示す。 Fig. 5-23 におけるデータは保湿剤なし、POE、グリセリン試料での結果を用いた。これらの試料では、少なくとも乾燥初期において油相への保湿剤の溶解はほとんどないと考えられるからである。直線近似によって得られた傾きと切片から式 5-9 は次のように表される。

$$\frac{1}{J_{\text{evap}}} = 6.8 \times 10^6 l_{\text{oil}} + 3.4 \times 10^4 \quad (5-10)$$

式 5-9 右辺の第 1 項は油中拡散に由来し、第 2 項はそれ以外の乾燥段階に由来する抵抗を表している。したがって、油中拡散由来の抵抗とそれ以外に由来する抵抗の比は $l_{\text{oil}}/(D_{w_oil}A)$ と表すことができる。油層厚みの代表値として $l_{\text{oil}}=4 \times 10^{-3}$ [m] を代入すると $l_{\text{oil}}/(D_{w_oil}A) \sim 0.8$ となる。水分子の油中拡散による抵抗とその他の過程における抵抗の合計は同程度の大きさと推算される。つまり、乾燥速度に対して油中拡散過程は影響しているが、単一の支配因子ではないと考えられる。

5.4.2. EPDME 系の乾燥速度

EPDME は不揮発性であり、前述した 4 つの乾燥段階のうち気相中での水蒸気拡散には影響しないと考えられる。また、水分子の油相への溶解過程については、EPDME は水との親和性は高く、油相に溶けた場合、油中の水の溶解度を上昇させ溶解速度を上げることはあっても、低下させることは考えにくい。EPDME 添加試料では、乾燥が進むにつれて油層厚みが増していき、乾燥速度が低下していった。この結果からは、水の油中での拡散過程が乾燥速度の律速段階であると推測されるが、その場合、乾燥速度は油層厚みによってまとめられるはずである。しかしながら、Fig. 5-24 のように油分添加量によって異なる乾燥流束—油層厚み曲線を示した。つまり、油分量が異なれば、乾燥過程で同じ油層厚みの時の乾燥速度も異なるということである。ただし、油分量に関わらず、油層厚みが増すにつれて乾燥速度が低下している傾向は、いずれの EPDME 試料でも観測された。油層厚みが増すということは、溶け込む EPDME 量が増加しているということである。油中 EPDME 濃度の増加が乾燥速度に影響していると考えられた。

水の乾燥を抑制するような油相物性の一つとして粘度が挙げられる。Fig. 5-21 のように油相中の EPDME 比が増加するに従い、溶液粘度は増加するが、粘度が乾燥速度の支配要素であるならより高粘度となる EPDME(14/7)試料の方が

乾燥速度が遅くなければならない。しかし、実際は EPDME(14/7)と EPDME(9/2) 試料の間で乾燥速度の違いはほとんどないことから粘度による影響は大きくないと考えられる。

EPDME は水にも油にも溶解することからどちらにも高い親和性がある。そのため EPDME は油中において溶解した水分子と強い相互作用があると推測される。EPDME によって拘束されることで水の拡散性が低下する可能性がある。つまり水分子に対して EPDME 数が多くなるほど、水分子の油中拡散は遅くなる。油/EPDME 混合液の密度は線形関係であることから(Fig. 5-20)、拡散係数も同様に線形和で表されるとすると、油中の溶解した水分子の実効的な拡散係数 D_{eff} は、油中の EPDME 重量分率 φ を用いて次のように表される。

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{\varphi}{D_{\text{w_EPDME}}} + \frac{(1-\varphi)}{D_{\text{w_oil}}} \quad (5-11)$$

$D_{\text{w_oil}}$ は EPDME が溶解していない油中での拡散係数、 $D_{\text{w_EPDME}}$ は EPDME 中での拡散係数を表す。式 5-9 の D を D_{eff} に置換し整理すると次のようになる。

$$\frac{1}{J_{\text{evap}}} = \frac{1}{\Delta C_1} \left[A + \frac{l_{\text{oil}}}{D_{\text{w_oil}}} \left(\varphi \frac{D_{\text{w_oil}}}{D_{\text{w_EPDME}}} + (1-\varphi) \right) \right] \quad (5-12)$$

EPDME の溶解が油中の水分子の拡散を数倍遅くさせていると仮定すると、 $D_{\text{w_oil}}/D_{\text{w_EPDME}} \gg 1$ となるので、 $\varphi D_{\text{w_oil}}/D_{\text{w_EPDME}} + (1-\varphi)$ は $\varphi D_{\text{w_oil}}/D_{\text{w_EPDME}}$ と近似でき、式 5-12 は以下のように表される。

$$\frac{1}{J_{\text{evap}}} \sim \frac{1}{\Delta C_1} \left[\frac{\varphi l_{\text{oil}}}{D_{\text{w_EPDME}}} + A \right] \quad (5-13)$$

EPDME 系の乾燥流束と $l_{oil}\phi$ の関係を Fig. 5-25 に示す。実験値は、ばらつきはあるものの 1 本の線に収束され、式 5-13 にフィッティングを行った結果、乾燥速度は次のように表される。

$$J_{evap} = (1.1 \times 10^8 \phi l_{oil} + 3.4 \times 10^4)^{-1} \text{ [kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (5-14)$$

式 5-14 による値を Fig. 5-22 中の実線にて示した。ここでは、 $A/\Delta C_1 = 3.4 \times 10^4 \text{ [m}^2 \text{ s kg}^{-1}]$ としてフィッティングを行った。(5-13)式との比較から、 $(D_{w_EPDME}\Delta C_1)^{-1}$ は $1.1 \times 10^8 \text{ [kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ と求まる。 $(D_{w_oil}\Delta C_1)^{-1}$ は油中に保湿剤が溶解していない条件での拡散抵抗であるので、前節で求めた $6.8 \times 10^6 \text{ [kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ と想定する。

これらの値から、油中および EPDME 中での拡散係数の比 D_{w_oil}/D_{w_EPDME} は約 16 となり、仮定した条件 $D_{w_oil}/D_{w_EMDPME} \gg 1$ と矛盾していない。ここで、 $\phi = 0.5$, $l_{oil} = 4 \times 10^{-3} \text{ [m]}$ としたとき、 $\phi l_{oil}/(D_{w_EPDME}\Delta C_1)$ は $2.2 \times 10^5 \text{ [m}^2 \text{ s kg}^{-1}]$ となり、 $A/\Delta C_1$ との比は 6.5 となる。POE およびグリセリンを添加した場合は 0.8 であったことから、EPDME 系では油中での拡散抵抗が大きくなっていることが分かる。以上の結果から、EPDME 系の乾燥は油中 EPDME 濃度と油層厚みに依存しており、乾燥が進行し、EPDME が油相に移動することで油中の EPDME 濃度が高く、油層厚みが増加したとき、乾燥速度は油中拡散支配となる。

上述のとおり、EPDME 試料の乾燥を考えるうえで、EPDME の油中濃度変化が重要な要素となっていることから、平衡条件での油水間における EPDME の分配と乾燥過程での分配状態を比較した。分配係数 K を油中 EPDME 濃度

C_{EPDME_oil} と水中 EPDME 濃度 C_{EPDME_w} の比として $K = C_{EPDME_oil}/C_{EPDME_w}$ と定義する。また、油中および水中の EPDME 重量を W_{EPDME_oil} および W_{EPDME_w} 、油および水の重量を W_{oil} および W_w とし $C_{EPDME_oil} = W_{EPDME_oil}/W_{oil}$ 、 $C_{EPDME_w} = W_{EPDME_w}/W_w$ とした。これらを整理すると $W_{EPDME_oil}/W_{EPDME_w} = K(W_{oil}/W_w)$ と表される。系内における油分比 R_{oil} および水分比 R_w は、それぞれ $R_{oil} = W_{oil}/(W_{oil} + W_{EPDME} + W_w)$ 、 $R_w = W_w/(W_{oil} + W_{EPDME} + W_w)$ と表される。 W_{EPDME} は全 EPDME 重量をしめす。これらの重量比を用いて $W_{EPDME_oil}/W_{EPDME_w} = K(R_{oil}/R_w)$ と表すことができる。この関係式に基づいて整理した結果を Fig. 5-26 に示す。 R_w/R_{oil} が大きい領域では、乾燥条件での EPDME の油水間重量比は平衡条件の場合にほぼ等しい。しかし、 $R_w/R_{oil} < 0.2$ では、平衡条件から乖離していく。低水分比では乾燥速度は非常に遅く、乾燥時間は 10^4 min オーダーの長時間もかかわらず、乾燥による変化に対して EPDME の油相への移動速度が追い付かなくなっていることを示唆している。これは、油相への溶解速度が油中拡散よりも遅いもしくは油相からの水の蒸発速度が油中拡散よりも速いということになる。式 5-13 へのフィッティングには、油相への溶解、表面からの水の蒸発、水蒸気の拡散という3つの段階に対して EPDME の油中濃度は影響しないという仮定のもと、 A 値を POE やグリセリン系と同じとして計算を行った。上述のように、不揮発性の EPDME が水蒸気拡散に影響することは考えにくい。しかし、油中 EPDME

濃度が高くなることで油中における水の溶解度が上昇し、溶解速度が上がることで、あるいは油中の水分子に対する EPDME の拘束力が強くなることで蒸発速度が低下するといった可能性が考えられる。これらの可能性は油中の EPDME 濃度が3つの乾燥過程に影響しないという仮定条件に矛盾するものである。しかしながら、Fig. 5-25 に示すように実測値とモデル計算値は全体に渡ってよく一致していることから EPDME 系の乾燥は油中拡散支配であると考えられる。

なお、平衡系での実験から含水率が約 0.05 以下では全体が混ざり合い 1 相となっており、乾燥実験でも最終的に EPDME 試料はいずれも全体が溶解していたこと。乾燥の終盤では水相から油相へと相間移動するというよりは全体が拡散している状態と言えるだろう。POE 試料の場合は、油分の POE に対する溶解度が比較的高いため、低含水率領域で油分の一部が高濃度 POE 水溶液に溶け込み、上層の厚みが減少する。POE 試料の乾燥過程での油相体積は平衡条件から推算される値とほぼ一致しており (Fig. 5-27)、平衡状態が維持されたまま乾燥が進行したと考えられる。今回の実験系は油層厚みが大きく油中拡散の影響が強いにも関わらず、EPDME は乾燥終盤には平衡を保てなかった。油膜が薄い場合や油相が乾燥して表面が後退する場合などはより乾燥速度が速くなり、平衡からの乖離が顕著になる可能性がある。EPDME の油中濃度が水分子の拡散性に影響することから、非平衡の寄与について、今後検討していく必要がある。

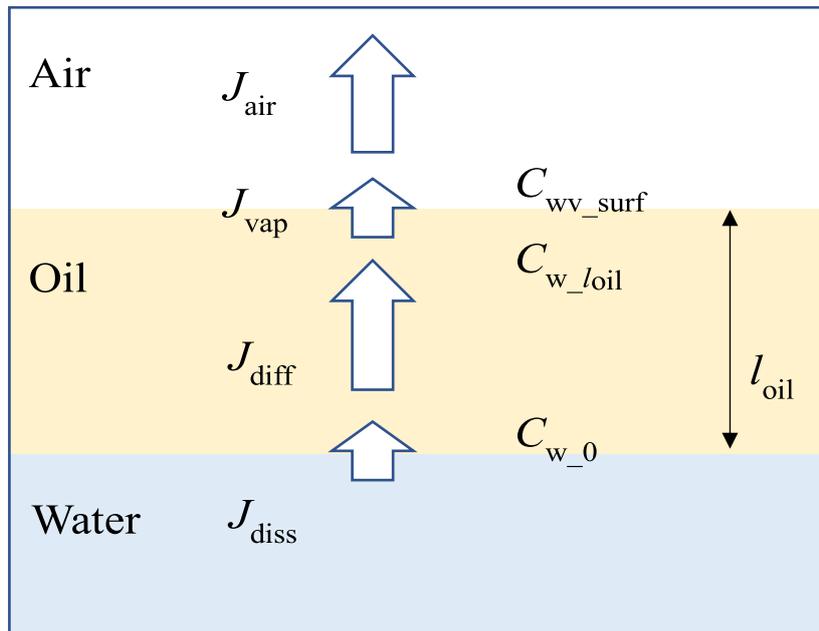


Fig. 5-22 Schematic illustration of drying of water through an in-volatile oil layer. ⁽⁶⁾

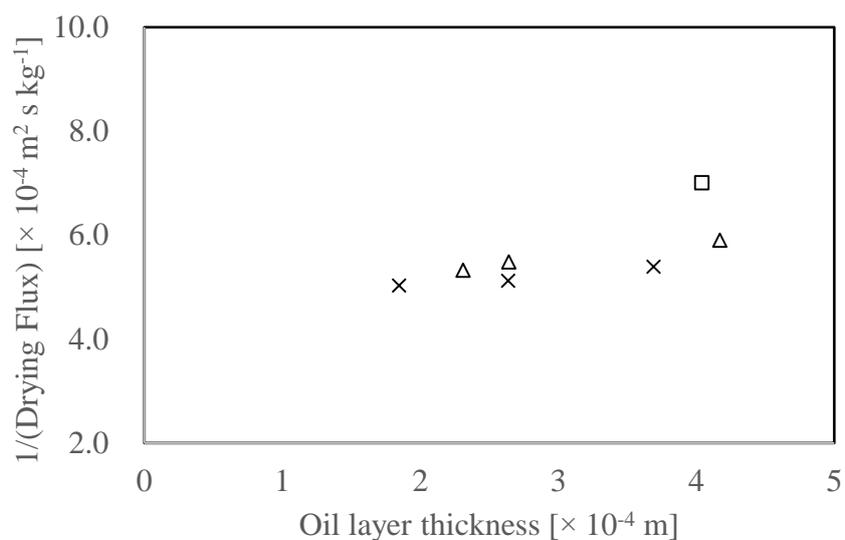


Fig. 5-23 Drying flux of samples of pure water with an oil layer (cross), POE (triangle) and glycerin (squares), respectively. Drying rates in the constant rate periods were plotted in terms of corresponding thickness of oil layer.

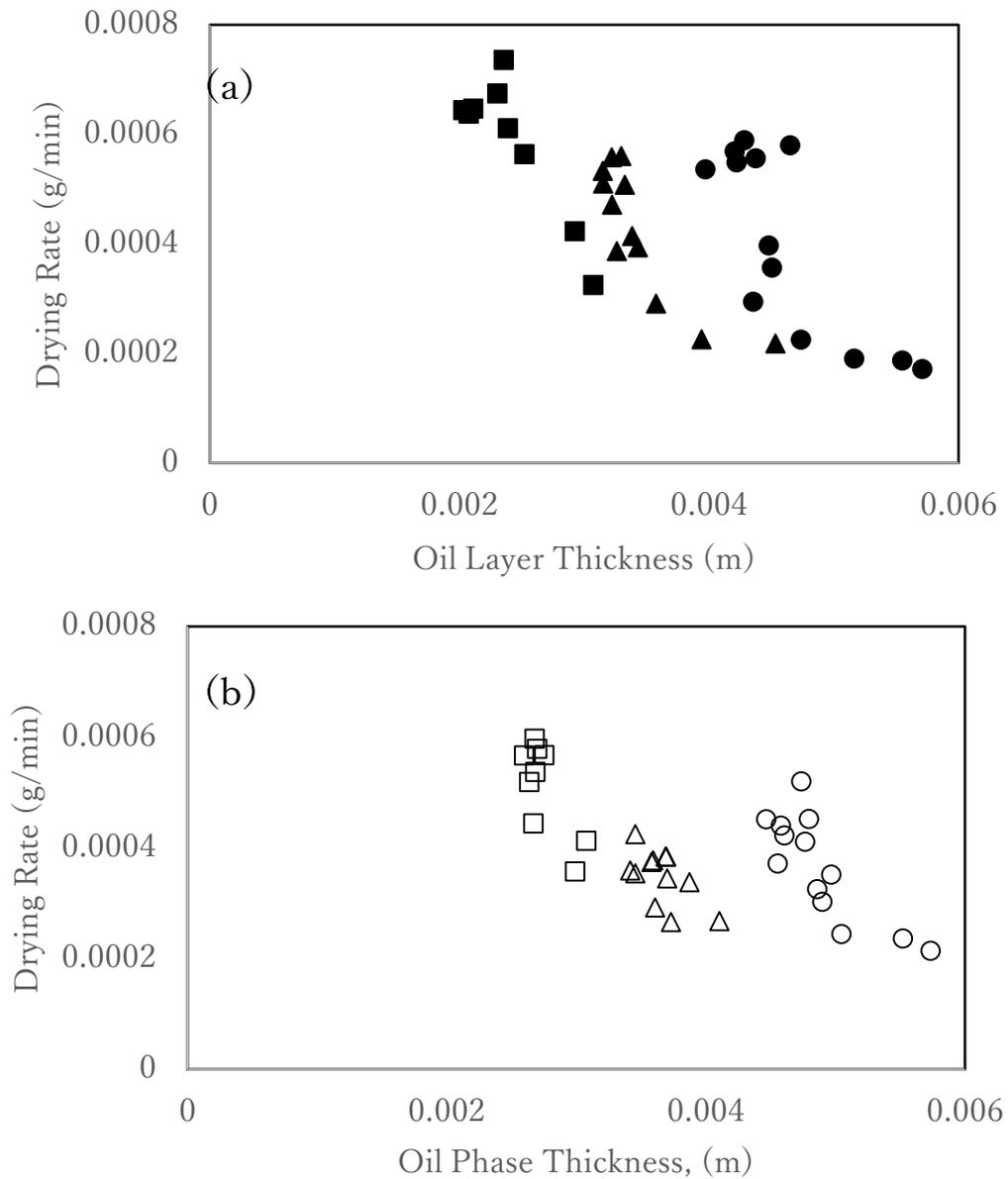


Fig. 5-24 Relationships between drying rate of water and oil layer thickness. The humectants in (a) and (b) are EPDME (9/2) and EPDME (14/7), respectively. Circle, triangle and square symbols represent 2.8, 2.0 and 1.4 g of oil amount, respectively.

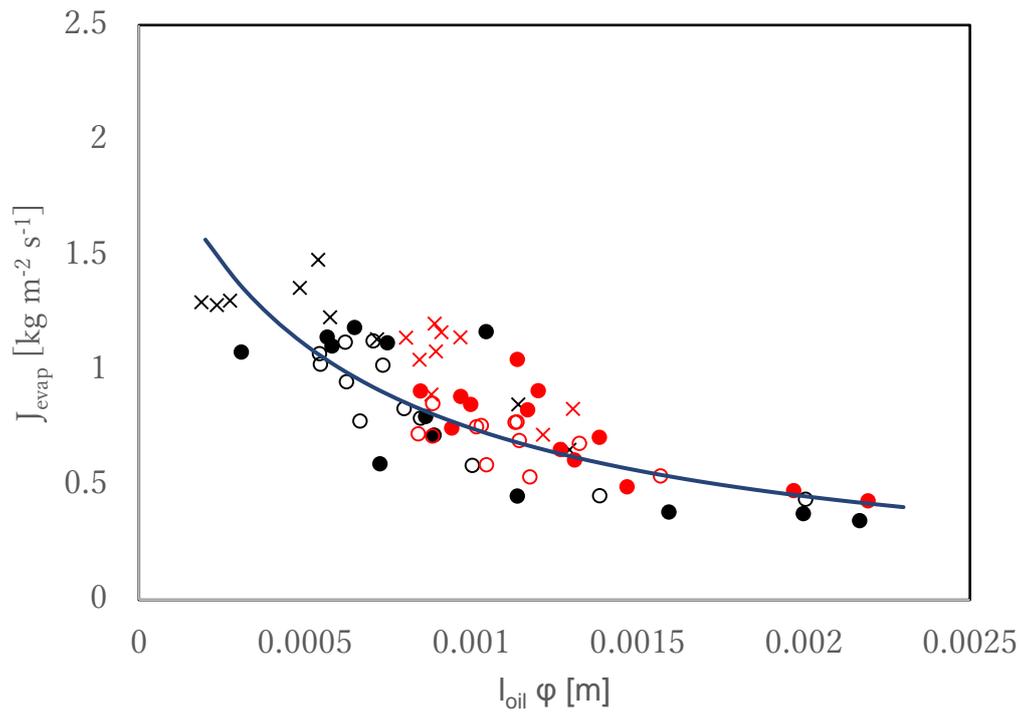


Fig. 5-25 Relationships between drying rate of water and oil layer thickness. Black and red symbols represent EPDME (9/2) and EPDME (14/7), respectively. Solid circle, open circle and cross symbols represent 2.8 g, 2.0 g and 1.4 g of oil, respectively. Solid line means the value calculated from eq. 5-14.

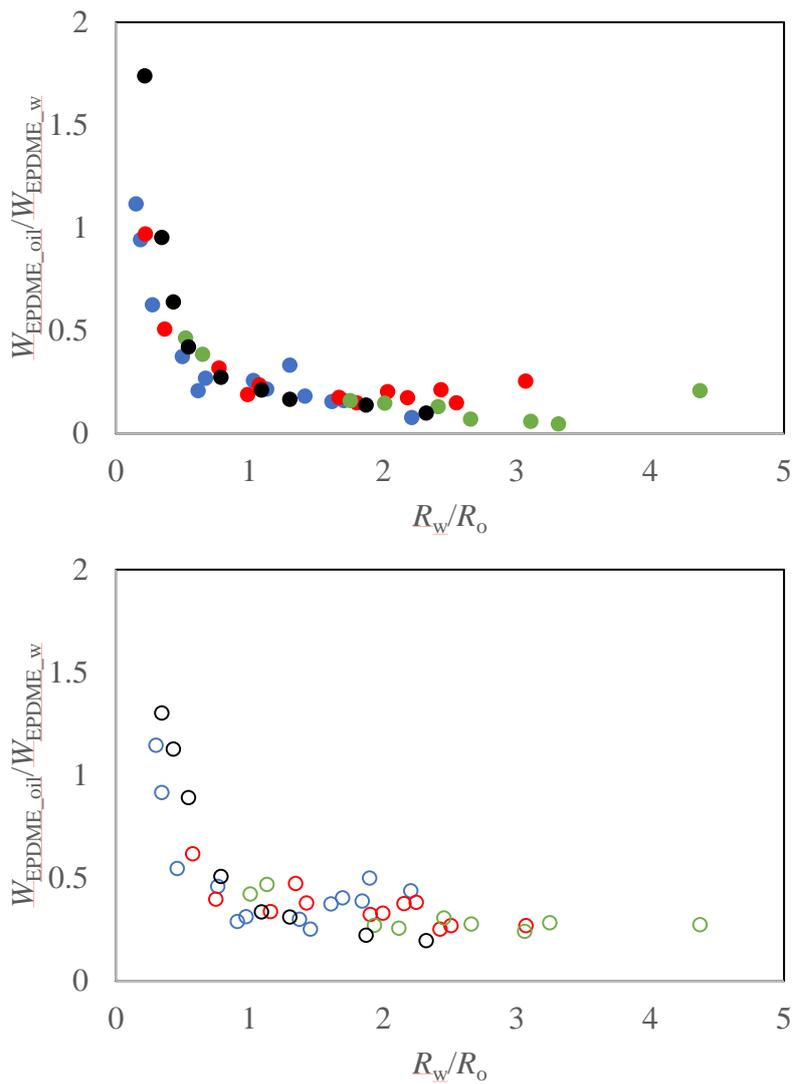


Fig. 5-26 Relationships between weight ratios of EPDME dissolved in oil (W_{EPDME_oil}) to that in water (W_{EPDME_w}), and weight ratios of water (R_w) and oil (R_o). Data from EPDME (9/2) and (14/7) are summarized in top and bottom graphs, respectively. The blue, red and green symbols represent 2.8, 2.0 and 1.4 g of oil amount, respectively. The black symbols represent equilibrium states.

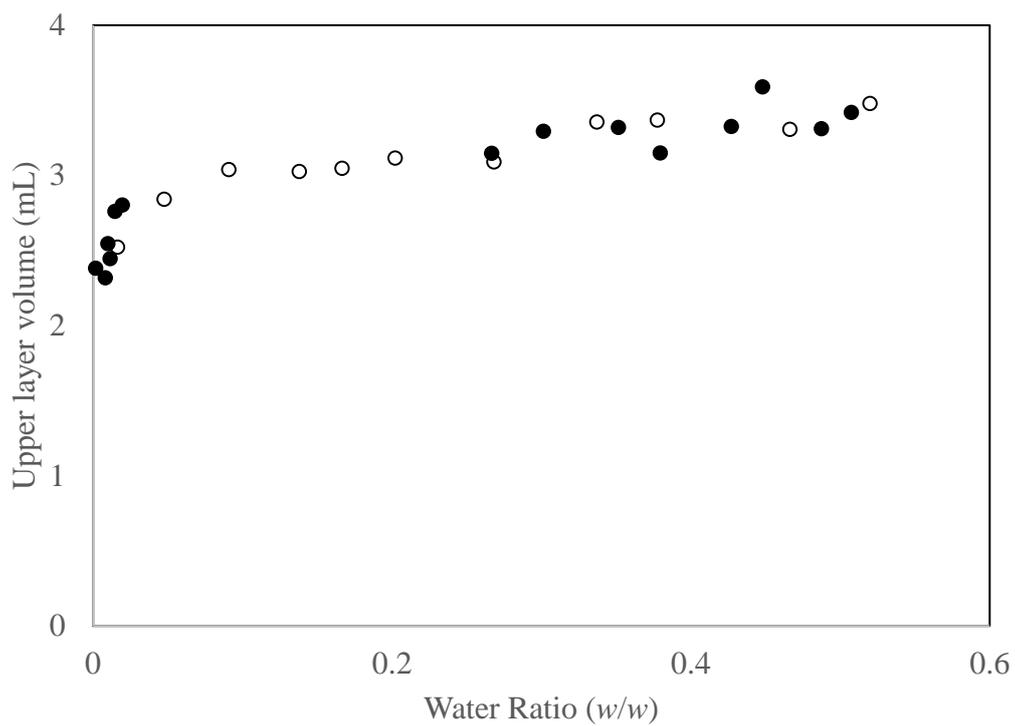


Fig. 5-27 Volume of upper layer for the sample of POE during drying. The solid circle symbols show data from 2.8 g oil. The open circle symbols represent estimated values from an equilibrium.

5.5. 結論

油/水相分離システムからの水の乾燥に及ぼす保湿剤の影響を、重量法による乾燥速度の測定および画像分析による物質移動の計算に基づいて調べた。乾燥の律速速度は保湿剤によって異なることが示された。POE やグリセリンは水の乾燥にほとんど寄与せず、保湿剤の非存在下と同様の乾燥挙動を示した。今回の実験条件では、保湿剤なしの場合でも油/水分離系からの水の蒸発速度は油含量に依存してはいるものの油中拡散以外の輸送抵抗も無視できない大きさであることが明らかになった。一方、EPDME は保湿剤なしの場合に比べて乾燥速度を遅らせることが確認された。また、EPDME は油分にも溶解可能であり、油相に溶けこんだ EPDME が水分子の油中での拡散性を抑制することが乾燥速度を低下させる要因であると考えられた。これまで保湿剤の役割は、製剤を塗布した後の肌の水分量保持であった。また、その粘性を利用して使用感触を調整することは行われていた。しかしながら、EPDME のような両親媒性の保湿剤は W/O 系における水の乾燥速度に強く影響するため、塗布中の乾燥速度に影響される「肌なじみ」や「清涼感」をコントロールする手段として可能性がある。

今回の実験系では、従来の W/O エマルジョンの乾燥と比較して油相の厚さが非常に大きい一方、油水界面積は小さいことなどから、実際のエマルジョン

の乾燥挙動に必ずしも対応してない。本章の結果では、乾燥終盤で EPDME の油相への分配は平衡系から乖離していることがわかった。これは EPDME の溶解速度が水の乾燥速度に対して遅くなっているためであると考えられる。エマルジョンにしたとき、水-油の界面積が増加し、溶解速度は速くなると推測される。その場合、乾燥終盤には水の蒸発速度はより遅くなる可能性がある。今後、保湿剤を含む W/O エマルジョンについて乾燥挙動を評価し、二層分離系と乾燥機構が同等であるかを検討する必要がある。

参考文献

1. I. Aranberri, K. J. Beverly, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, How Do Emulsion Evaporate?, *Langmuir*, 2002, 18, 3471-3475.
2. I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, evaporation Rates of Water from Concentrated Oil-in-Water emulsion, *Langmuir*, 2004, 20, 2069-2074.
3. K. Hasegawa, S. Inasawa, Kinetics in directional drying of water that contains deformable non-volatile oil droplets, *soft Matter* 2017, 13, 7026-7033.
4. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, P. Beaussoubre, K. Wong, Selective Retardation of Perfume Oil Evaporation from Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Either Surfactant or Nanoparticles, *Langmuir*, 2010, 26, 18024-18030.
5. Q. Shen, D. Wang, P. Spicer, Kinetics of Colloidal Templating Using Emulsion Drop Consolidation, *Langmuir*, 2007, 23, 12821-12826.
6. H. Miyazaki, S. Inasawa, Drying kinetics of water droplets stabilized by surfactant molecules or solid particles in a thin non-volatile oil layer, *Soft Matter*, 2017, 13, 8990-8998.
7. J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, I. T. Todorov, Evaporation rates of water from water-in-oil microemulsions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 5005-5009
8. K. Hasegawa and S. Inasawa, Evaporation kinetics of continuous water and dispersed oil droplets, *Soft Matter*, 2020, 16, 8692 - 8701.
9. H. Feng, J. Sprakel, D. Ershov, T. Krebs, M. A. Cohen Stuart and J. van der Gucht, Two modes of phase inversion in a drying emulsion, *Soft Matter*, 2013, 9, 2810-2815.
10. M. Goavec, S. Rodts, V. Gaudefroy, E. Keita, J. Goyon, X. Chateau, P. Coussot, Strengthening and drying rate of a drying emulsion layer, *Soft Matter*, 2018, 14,

8612-8626.

11. 光井武夫編、新化粧品学 第2版, 2001.
12. T. Ohmori, Y. Yamamura, K. Nakahara, R. Miyahara, K. Hosokawa, K. Maruyama, T. Okamoto and H. Kakoki, *J. Oleo Sci.*, 2006, 55(7), 365-375.
13. R. Miyahara, K. Watanabe, T. Ohomori, Y. Nakama, Development of Novel Multifunctional Cosmetic Raw Materials and Their Application. 3. Effect of Random Copolymer of Polyoxyethylene/polyoxypropylene on Self-organizing Structure of Nonionic Surfactants, *J. Oleo Sci.*, 2006, 55, 473-482.
14. S. Yamamoto, Diffusion Coefficients as Mass Transfer Properties and Water Ad/Desorption (Drying), *Japan J. Food Engineering*, 2010, 11, 73-83.
15. P. –M. Gassin, G. Martin-Gassin, D. Meyer, J. –F. Dufreche, O. Diat, Kinetics of Triton-X100 transfer across the water/dodecane interface: Analysis of the interfacial tension variation, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 13152-13160.
16. P. –M. Gassin, R. Champony, G. Martine-Gassin, J. –F. Dufreche, O. Diat, Surfactant transfer across a water/oil interface: A diffusion/kinetics model for the interfacial tension evolution, *Colloids Surf. A*, 2013, 436, 1103-1110.
17. J. Saien, F. Jafari, Mass transfer intensification strategies for liquid-liquid extraction with single drop investigations, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2019, 144, 118603.
18. M. Wegener, N. Paul, M. Kraume, Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2014, 71, 475.
19. H. Lohner, C. Cxisch, P. Lehmann, K. Bauckhage, Mass transfer processes in liquid-liquid systems with surfactants, *Chem. Eng. Technol.*, 2001, 24, 1157-1163.
20. L. Braun, M. Uhlig, R. von Klitzing, R. A. Campbell, *Adv., Colloid Interf. Sci.*,

2017, 247, 130-148.

21. E. Scoppola, E. B. Watkins, R. A. Campbell, O. Konovalov, L. Girard, J. -F. Dufreche, G. Ferru, G. Fragnet, O. Diat, Solvent extraction: Structure of the liquid-liquid interface containing a diamide ligand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 9326-9330.
22. E. Scoppola, E. Watkins, G. L. Destri, L. Porcar, R. A. Campbell, O. Konovalov, G. Fragnet, O. Diat, Structure of a liquid/liquid interface during solvent extraction combining X-ray and neutron reflectivity measurements, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 15093-15097.
23. W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 94th edn, 2013.

6章. 結言

化粧品は一つの液体相の中に分散や乳化によって粉末や混じりあわない液体を安定に配合させている複雑な系が多い。これは、製品に多くの機能を持たせるための手段と言える。一方でバルクとしての組成が複雑化することで塗布乾燥後の状態が推測しにくくなっており、新規製品の開発には開発者の経験と勘に頼る部分が多く、開発の効率化の課題となっている。また、消費者の嗜好や感覚を詳細に掴むための研究が進められており、これらは開発の方向性を決定するのに有用となるだろう。さらに最近では、こういった感覚と摩擦やレオロジー特性などの物理特性値を関連付ける研究に注目が集まりつつある。しかしながら、対象とすべき物理特性値が分かったとしても成分組成との関連がつかめなければやはり、経験則に頼るしかないだろう。構成成分の組成と消費者の使用時を想定した物理特性値を関連付けるためには、そのプロセスにおける変化を正確に理解する必要がある。そのため、本研究では乾燥プロセスに注目し、スラリーおよびエマルションの乾燥過程における動的変化の理解を目的として研究を行った。

本論文は6章から構成されており、各章の概要を以下に示す。

まず、序論では背景および化粧品において乾燥現象を研究する意義について述べた後、スラリーおよびエマルションに関する既存の研究例を説明し、粒子分散系の研究における課題を明らかにした。そのうえで、スラリー乾燥に関しては乾

乾燥過程での粒子挙動の解析と最終配置に影響に対する支配因子を明らかにすることを目的とし、エマルジョン乾燥については乾燥の速度論的理解と乾燥過程での乳化粒子の変形、合一がどのように進むかについて明らかにすることを目的とすることを述べた。

2章ではスラリー乾燥における粒子挙動について述べた。乾燥過程での塗膜中の粒子状態を直接観察するために全焦点顕微鏡観察システムを用いて高倍率でありながら厚みのあるサンプルについて明瞭な観察画像を得ることが出来た。その結果、ポリジメチルシロキサン(PDMS)粒子のスラリーでは乾燥の進行に従い、凝集体が成長していくものの終盤に凝集体は崩れて基板上に拡がり、さらに密充填された。そして、溶媒の界面張力および揮発速度によらず最終状態は似通っていた。それに対して、ポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子のスラリーは、溶媒の乾燥速度によって最終状態が異なった。高揮発性の溶媒では乾燥終盤で凝集体が崩れにくく、最終的な粒子被覆率が低くなった。この粒子の挙動について乾燥シミュレーションを用いて、どのような物性が最終的な粒子の分散性、基板の被覆率に効果的に働くのかを検証した。その結果、粒子の Hamaker 定数および溶媒の揮発速度による影響が強いことを確認した。これらの結果をリキッドファンデーションの設計に活用し、良好な結果が得られたことから、開発効率化のツールとして有用であることを提案した。

3章および4章では、水中油型(O/W)エマルションの乾燥についての速度論的検討を行った。3章では不揮発性の油分によるO/Wエマルション、4章では揮発性の油分からなるO/Wエマルションの乾燥について共焦点顕微鏡による水相と油相の直接同時観察を行い、乾燥速度と粒子変形のデータを得た。水のみが蒸発するO/Wエマルションの乾燥については、乾燥初期は定率乾燥であり、その後、減率乾燥へと移行した。定率乾燥の律速は蒸気拡散であり、減率乾燥期では、油滴の歪みによって乾燥速度が抑制されることを数理モデルから明らかにした。また、油滴の合一が乾燥速度に依存することを見出した。連続水相および分散油相の両方から蒸発するO/Wエマルションの乾燥でも、初期段階では水の乾燥は定率乾燥であり、その後減率乾燥へと移行した。分散油滴の揮発性によらず、定率乾燥期の水の無次元乾燥速度は等しいことから、定率乾燥期における連続水相の乾燥機構は同一であり、水蒸気拡散が律速であると結論付けられた。また、油の蒸発は水の大部分がなくなった後に起きることが観察された。観察結果から、この油の蒸発は、既往研究にて報告されている水相を經由した蒸発ではなく、油滴が直接外気に曝されたことによる蒸発であることを明らかにした。

5章では、水相に添加される保湿剤が水の乾燥速度に与える影響を検討した。保湿剤として油にも水にも溶解可能であるエチレンオキサイド/プロピレンオ

キサイドジメチルエーテル (EPDME) を用い、油に覆われた水の乾燥にどのような影響があるかを重量法と乾燥時の相分離画像から解析した。EPDME が存在する場合、水の乾燥速度は遅くなることを明らかにした。これは油中の EPDME 濃度が増加することによって水分子の拡散性が抑制されることが大きな要因であると考えられる。また、保湿剤の種類によって乾燥速度への影響が異なることを見出した。

本研究の最終的な目的は、製品バルク組成と消費者の嗜好性を結びつけることにある。そのために、1 章で述べたように各段階に分けてそれぞれの関連性について研究がなされている。その中で、バルク組成と塗布中の物理特性値の変化や最終的な塗布膜状態を結び付けるために塗布過程で起こる乾燥現象に注目した。乾燥過程での乾燥速度や内部構造の変化についての機構を理解するために本研究を実施した。スラリー乾燥については乾燥過程での粒子挙動に対する支配因子を見出しており、これはファンデーションの隠蔽性やサンスクリーンの UV 防御効果を上げるうえで、重要な知見を得られたと言える。一方で、活性剤や残存液体量による効果等についても活用したシミュレーションが有効であるかは不明である。今後、より複雑系について検討を進める必要がある。エマルション乾燥については、連続相の蒸発については定率乾燥から減率乾燥までその機構の多くを明らかにできたと考える。特に減率乾燥の機構を明らか

にしたことはエマルション乾燥の研究にとって大きな進歩と言える。しかしながら、エマルションの分散相からの乾燥については、まだ定量性が高い実験ができたとは言えず、その乾燥機構についても不明な部分が残っている。エマルション乾燥の結果が蓄積されることで、Fig. 1-3 のようなサスペンション系における乾燥特性曲線を示すことが期待される。エマルションはサスペンションと違い分散粒子は変形や合一することから典型的な乾燥挙動にもいくつかの分類がなされると予測されるが、乾燥特性曲線を作成することでエマルション試料の乾燥機構が推測できるようになる可能性があり、学術面でも興味深い。化粧品への応用という観点からは、今後は分散相の乾燥機構についての詳細な研究と乾燥がエマルションの塗布時のトライボロジー特性やレオロジー特性にどう関係するかについての研究を進める必要がある。これらの研究を進めることで消費者の嗜好を直接成分構成へと結び付け、開発の効率化が促進されることが期待される。

【発表論文】

K. Hasegawa, A. Nasu, M. Fujita, Behavior analysis of coating layer particles in cosmetic materials during drying by observation and computational simulation, Josai Mathematical Monographs, 2016, 9, 75 - 88.

K. Hasegawa, S. Inasawa, Kinetics in directional drying of water that contain deformable non-volatile oil droplets, Soft Matter, 2017, 13, 7026 - 7033.

K. Hasegawa, S. Inasawa, Evaporation kinetics of continuous water and dispersed oil droplets, Soft Matter, 2020, 16, 8692 - 8701.

【学会発表】

K. Hasegawa, A. Nasu, M. Fujita, The analysis of particles behavior during drying and practical use of computational simulation for the formula design, 23th IFSCC CONFERENCE ZURICH, 2015.

長谷川 克行, 那須 昭夫, 稲澤 晋, O/W エマルションの乾燥過程における変形・合一現象の解析, 化学工学会 第47回秋季大会, 札幌, 2015.

K. Hasegawa, A. Nasu, S. Inasawa, In-situ observation of drying-induced deformation and coalescence of emulsions, The 18th International Coating Science and Technology Symposium, Pittsburgh, USA, 2016.

長谷川 克行, 稲澤 晋, O/W エマルション中に分散する揮発性油滴の乾燥過程, 化学工学会 第49回秋季大会, 名古屋, 2017.

K. Hasegawa, S. Inasawa, Drying behavior of O/W emulsion containing volatile oil, 10th Asian Coating Workshop, Taiwan, 2018.

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始、親切で的確なご指導、御助言を賜りました東京農工大学大学院生物システム応用科学府の稲澤晋先生に感謝申し上げます。また、本論文をご査読頂きました東京農工大学大学院同部門の荻野賢司教授、錢衛華先生、長津雄一郎先生、赤井伸行先生に感謝の意を表します。

粒子乾燥シミュレーションについてご指導いただき、御助言を頂きました城西大学理学部藤田昌大先生に感謝の意を表します。本研究の実施するきっかけを与えて頂き、研究全般に渡ってご相談にのっていただきました株式会社資生堂的那須昭夫氏に感謝申し上げます。著者の所属する株式会社資生堂グローバルイノベーションセンターの多くの方からご助言を頂きましたことに感謝の意を表します。

また、本研究室のセミナーにて多くの知見を得ることが出来ました。本研究室所属の学生の皆様に御礼申し上げます。